



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire

Aurelie Rosset

► **To cite this version:**

Aurelie Rosset. Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Autre. Université de Perpignan, 2017. Français. NNT : 2017PERP0014 . tel-01566139

HAL Id: tel-01566139

<https://theses.hal.science/tel-01566139>

Submitted on 20 Jul 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par

UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale 305 :

Énergie Environnement E²

Et de l'unité de recherche : **PROMES-CNRS UPR
8521**

Spécialité : **Sciences de l'ingénieur**

Présentée par **Aurélie ROSSET**

**Synthèse et caractérisation de nanoparticules
catalytiques pour une application en
photocatalyse solaire**

Soutenue le 04 mai 2017 devant le jury composé de

M. Sahbi ALAYA

Professeur à l'université de Gabès

Rapporteur

Mme Florence BENOIT-MARQUIE

Maître de conférences à l'université de Toulouse 3

Rapporteur

M. Daniel SACCO,

Professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia

Examineur

M. Abdeslam BOULOUBA

Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif-1

Examineur

M. Kamal DJESSAS

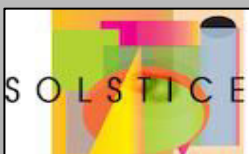
Professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia

Directeur de thèse

M. Gaël PLANTARD

Maître de conférences à l'Université de Perpignan Via Domitia

Co-directeur de thèse



Remerciements

En préambule à ce travail, je souhaite adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont permis de découvrir le monde de la recherche et qui ont contribué aux fruits d'un dur labeur.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Gilles Flamant, ancien directeur du laboratoire PROMES CNRS, ainsi qu'à M. Alain Dollet, directeur actuel, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

J'adresse également mes remerciements à Mme Françoise Massines, ancienne responsable de l'équipe PPCM, et à M. Laurent Thomas, fraîchement nommé et à M. Vincent Goetz, responsable de l'équipe SHPE, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe, pour leur disponibilité et leur écoute.

Je tiens à remercier M. Kamal Djessas, professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia, ainsi que M. Gaël Plantard, maître de conférences à l'Université de Perpignan Via Domitia, pour m'avoir fait confiance dès le stage de fin d'études de Master ainsi que sur ce projet. Je vous remercie de m'avoir encadrée et d'avoir renforcé mon caractère de battante et ma persévérance lors de ces travaux de thèse.

Ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans le soutien financier de l'État via l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme « Investissements d'Avenir » portant la référence ANR-10-LABX-22-01-SOLSTICE.

Je remercie vivement Mme Florence Benoit-Marquié, maître de conférences à l'Université de Toulouse 3, et M. Sahbi Alaya, professeur à l'Université de Gabès, d'avoir accepté d'être rapporteurs de mes travaux, M. Abdeslam Bouloufa, professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif-1, d'avoir été membre de mon jury ainsi que M. Daniel Sacco, professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

J'ai également eu le plaisir de collaborer avec des laboratoires. Je remercie M. Bernard Fraise, ingénieur de recherche à l'ICGM pour m'avoir accordé de son temps et de son aide lors des analyses DRX, M. Jean-Luc Gauffier, maître de conférences à l'INSA de Toulouse, pour son aide et sa disponibilité lors de diverses caractérisations, ainsi que M. Lawrence Frezet, ingénieur d'études à l'ICCF pour sa disponibilité et son savoir lors des mesures RPE.

Remerciements

Je remercie également M. Sébastien Quoizola et Mme Marie-Agnès Courty pour leur encouragement, leur soutien et leur aide. Ces personnes exceptionnelles ont cru en moi et ont énormément contribué pour que je finisse dans de bonnes conditions ces travaux. Ces quelques mots sur ce bout de papier ne suffisent pas pour exprimer ma reconnaissance envers eux.

Je souhaite également remercier M. Gilles Hernandez et M. Emmanuel Hernandez (Gillou et Manu) pour leurs aides techniques précieuses, leurs conseils et leurs qualités humaines. Leur présence fut indispensable au bon développement de nouveaux réacteurs ainsi que pour la transmission de leur savoir. Ce fut des moments de réflexion et extrêmement enrichissants. J'associe à ces remerciements M. Jean-Jacques Huc pour son aide à la partie technique et M. Yonko Gorand pour son aide et son savoir lors des caractérisations MEB et EDS.

Une pensée à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire, et plus particulièrement à la table du midi : Alain (bonette), Seb (la quoizole), Gilles, Manu, Laurent (chef), Marie-Agnès (mère castor), Nathalie, Jean-Marie, Thierry et à la table de travail : Gabriel, Rémy, Reine, Tamar, Gaëlle, Anaïs et Guilhem. Grâce à vous, j'ai découvert un endroit peuplé de personnalités différentes, mais chaleureuses. Je remercie toutes ces personnes qui m'ont accueillie, m'ont supportée, m'ont motivée, m'ont fait rigoler et avec qui l'on pouvait discuter de travail, mais pas que (surtout à table !!!). Je n'oublie pas l'ensemble du personnel administratif sans lequel je n'aurais pas pu m'amuser et passer toutes ces années dans de bonnes conditions. Merci à Sandrine de m'avoir accordé de son temps, si précieux, et de m'avoir encouragée tout au long de ce long périple.

Je remercie également mes amis du laboratoire que j'ai pu côtoyer lors de sorties diurnes et nocturnes, et plus particulièrement Sully, Rémi, Émilie, Miora, Julien, Jeff, Romain, Béatrice, Laurie, Jonathan, Harold, Arnaud, Erdanay (le Turc), Jean-Paul (le chinois), Sylvie, Rémy et Élodie. Merci pour le temps passé ensemble, les magnifiques soirées et surtout les bonnes parties de fous rires. Merci, les ami(e)s !!!!!

J'adresse une mention particulière à Julien, une personne extraordinaire avec qui j'ai passé des moments inoubliables. Lors de mon arrivée au laboratoire, tu m'as accueillie les bras ouverts et surtout tu m'as soutenue, encouragée et donné de précieux conseils.

Je ne saurais pas oublier mes amis savoyards : Bibi, Fouèse, Zouzou, Marie, Myriam, Hervé, Manu, Nicole, AnnSo et Aurélien. Vous avez été là pour moi dans les bons moments comme dans les pires pour m'encourager, m'aider et discuter. Même si depuis plusieurs années ces moments ont été rares à cause des 500 km qui nous séparent, votre amitié a quotidiennement ensoleillé ces années très studieuses. Côté basket, une activité « extra-thèse » qui m'a réellement permis de prendre des bouffées d'air frais et du recul sur ces travaux, Feiza, Maeva, Fatim, Nzumba, Coralie et Marie, tous ces longs moments partagés, soit sur le parquet soit dans le minibus et pas que m'ont permis de me vider la tête et d'être toujours de bonne humeur. Merci les filles pour tous ces bons moments de complicité, d'humour, de rigolade et de partage. Ce fut un réel plaisir.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin les personnes qui me sont chères, ma famille et plus particulièrement, mon papa Joël et ma maman Chantal. Vous avez toujours veillé à ma réussite scolaire, sportive et personnelle. Vous avez toujours cru en moi et su me porter vers le haut. Votre soutien, votre présence, votre aide, votre motivation ainsi que vos précieux conseils m'ont permis d'avancer tout au long de mes études. Vous êtes des parents merveilleux et formidables. Enfin, Paul, je t'ai réservé ces dernières lignes pour te remercier de tout mon cœur de partager ma vie et d'avoir été à mes côtés tout au long de ces travaux. Tu as toujours trouvé les bons mots pour me prodiguer du soutien et du courage. Cela n'a pas été facile tous les jours. Joël, Maman et Paul, ce travail vous est entièrement dédié.

*La chose la plus vrai en nous, c'est notre capacité
de créer, de surmonter, d'endurer, de transformer,
d'aimer et de dépasser nos souffrances.*

Ben Okri

Table des matières

Liste des figures	I
Liste des tableaux	IX
Liste des acronymes	XII
Liste des symboles	XIV
Introduction générale.....	XIX
Chapitre 1 : État de l'art	1
Introduction	3
1.1. Contexte environnemental.....	4
1.1.1. Des réserves d'eau à leur traitement	4
1.1.1.1. Polluants en sortie de STEP.....	6
1.1.2. Procédés de traitement classiques des eaux	10
1.1.2.1. Procédés de traitement primaires et secondaires	10
1.1.2.2. Procédés de traitement tertiaires	11
1.2. Photocatalyse hétérogène solaire	13
1.2.1. Généralités	13
1.2.2. Principe de la photocatalyse hétérogène	15
1.2.2.1. Principe de la photoexcitation	15
1.2.2.2. Production de radicaux	19
1.2.3. Photocatalyse solaire.....	21
1.2.3.1. Propriétés du rayonnement solaire	22
1.2.3.2. Procédé photocatalytique solaire	23
1.3. Évaluation de la capacité photocatalytique	24
1.3.1. Grandeurs clés.....	24
1.3.1.1. Concentration en catalyseur et sa mise en forme	24
1.3.1.2. Flux photonique incident	25
1.3.1.3. Concentration en polluant.....	27
1.3.2. Modèle cinétique.....	28
1.3.3. Efficacité photonique	29
1.4. Photocatalyseurs.....	30
1.4.1. Généralités sur l'oxyde de zinc	32
1.4.2. Propriétés de l'oxyde de zinc	32
1.4.2.1. Propriétés structurales.....	32
1.4.2.2. Propriétés optoélectriques.....	34
1.4.2.3. Propriétés chimiques et catalytiques.....	35
1.4.3. Comparaison ZnO et TiO ₂ : catalyseurs de référence.....	37
1.4.4. Applications de nanoparticules de ZnO	38

1.5. Moyens d'élaboration	39
1.5.1. Généralités sur les méthodes d'élaboration	39
1.5.1.1. Méthodes physiques	40
1.5.1.2. Méthodes chimiques	41
1.5.2. Élaboration par procédé sol-gel	44
1.5.2.1. Généralités sur le sol-gel	44
1.5.2.2. Principe sol-gel	44
1.5.2.3. Mécanismes réactionnels	46
1.5.2.4. Cas du ZnO	48
1.5.2.5. Facteurs réactionnels	50
1.5.3. Mise en forme par procédé sol-gel : Les voies de séchage	52
1.5.3.1. Séchage par évaporation	53
1.5.3.2. Séchage par sublimation	53
1.5.3.3. Séchage supercritique	54
1.5.3.4. Recuit thermique des nanoparticules	55
Conclusion.....	56

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

Introduction

2.1. Synthèse de nanocatalyseurs

2.1.1. Méthode de synthèse de matériaux photocatalytiques.....	61
2.1.1.1. Sol-gel.....	62
2.1.1.2. Préparation de ZnO.....	62
2.1.1.3. Préparation de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Al, In, P et Ce), $0,005 \leq x \leq 0,20$	63
2.1.1.4. Séchage supercritique des nanoparticules	64
2.1.1.5. Traitement thermique des nanoparticules	65

2.2. Techniques de caractérisation des nanocatalyseurs.....

2.2.1. Microscope Électronique à Balayage (MEB)	67
2.2.1.1. Principe de fonctionnement	67
2.2.1.2. Dispositif expérimental.....	68
2.2.2. Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS).....	69
2.2.2.1. Principe de fonctionnement	69
2.2.2.2. Dispositif expérimental.....	69
2.2.3. Microscopie Électronique à Transmission (MET).....	69
2.2.3.1. Principe de fonctionnement	69
2.2.3.2. Dispositif expérimental.....	71
2.2.4. Diffraction des Rayons X (DRX)	71
2.2.4.1. Principe de fonctionnement	71
2.2.4.2. Dispositif expérimental.....	75
2.2.5. Spectroscopie Raman	75

2.2.5.1.	Principe de fonctionnement	75
2.2.5.2.	Dispositif expérimental.....	77
2.2.6.	Spectrophotométrie UV-Vis-PIR.....	78
2.2.6.1.	Principe de fonctionnement	78
2.2.6.2.	Dispositif expérimental.....	79
2.2.7.	Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)	80
2.2.7.1.	Principe	81
2.2.7.2.	Facteur de décomposition spectroscopique ou facteur de Landé g	83
2.2.7.3.	Forme et largeur du signal RPE.....	84
2.2.7.4.	Aire de la courbe de résonance et concentration des spins.....	85
2.2.7.5.	Dispositif expérimental.....	85
Conclusion.....	87
Chapitre 3 : Étude de catalyseurs dopés et non dopés photosensibles	89
Introduction	91
3.1. Propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques	93
3.1.1.	Propriétés structurales : DRX	93
3.1.2.	Propriétés morphologiques : MEB.....	96
3.1.3.	Propriétés chimiques : EDS	98
3.1.4.	Propriétés optiques, structure électronique de bande d'énergie : Spectrophotométrie UV-Vis-PIR	102
3.2. Conditions de mesure photocatalytique	106
3.2.1.	Banc de mesure optique	107
3.2.2.	Banc de mesure photocatalytique	109
3.2.3.	Modèle cinétique.....	112
3.3. Résultats photocatalytiques	113
3.3.1.	Réponse dans le domaine de l'ultra-violet.....	114
3.3.1.1.	Matériaux catalytiques.....	114
3.3.1.2.	Catalyseur ZnO dopé : $Zn_{1-x}M_xO$	117
3.3.2.	Réponse dans le domaine du visible	120
3.3.2.1.	Matériaux catalytiques.....	120
3.3.2.2.	Catalyseur ZnO dopé : $Zn_{1-x}M_xO$	122
3.4. Utilisation de la ressource solaire	125
Conclusion.....	132
Chapitre 4 : Étude et optimisation du $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$).....	135
Introduction	137
4.1. Maîtrise des conditions de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$.....	138
4.1.1.	Effet de la température de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	140
4.1.2.	Effet de la température de recuit du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	141

Table des matières

4.1.3.	Effet de la pureté du solvant du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	143
4.1.4.	Analyse de la structure et de la composition chimique du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	145
4.1.4.1.	Caractérisation chimique : EDS	145
4.1.4.2.	Caractérisation par spectroscopie Raman	146
4.1.4.3.	Caractérisation structurale : DRX	148
4.2.	Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible.....	149
4.2.1.	Efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) pour différents précurseurs de calcium	150
4.2.2.	Caractérisations morphologiques, structurales et chimiques	153
4.2.2.1.	Caractérisations morphologiques : MEB et MET	154
4.2.2.2.	Caractérisations chimiques : EDS	156
4.2.2.3.	Caractérisations structurales : DRX	158
4.2.2.4.	Caractérisations par spectroscopie Raman	162
4.3.	Corrélation densité de défauts structuraux et résultats photocatalytiques	164
	Conclusion.....	170
	Conclusion générale	175
	Annexes	181
	Bibliographie.....	187
	Publications & Communications	219

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 : Eaux souterraines par secteurs d'utilisation de l'eau (proportion) [IGRAC 2004]	4
Figure 1.2 : Microorganismes : (a) virus, (b) protozoaire, (c) helminthe et (d) bactérie	6
Figure 1.3 : Quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	7
Figure 1.4 : Structures des principaux chromophores (a) azoïque, (b) anthraquinonique, (c) diphénylamine et (d) phtalocyanine	8
Figure 1.5 : Quelques composés phénoliques	8
Figure 1.6 : Différentes familles de pesticides (a) herbicide, (b) fongicide, (c) insecticide et (d) rongenticide	9
Figure 1.7 : Différents procédés d'oxydations avancées.....	11
Figure 1.8 : Évolution annuelle du nombre de publications scientifiques relatif à la photocatalyse hétérogène solaire de 1910 à décembre 2016. (Data obtenu de ISI Web of Knowledge)	14
Figure 1.9 : Schéma de principe de la formation d'une paire e^-/h^+	15
Figure 1.10 : Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume.....	16
Figure 1.11 : Mécanisme de recombinaison de type radiative	16
Figure 1.12 : Mécanisme de recombinaison SRH.....	17
Figure 1.13 : Mécanisme de recombinaison de surface	18
Figure 1.14 : Principe de la photocatalyse hétérogène solaire sur une nanoparticule de ZnO.....	21
Figure 1.15 : Spectre ASTM G173-03 (American Society for Testing and Material) solaire extra-atmosphère (AM0) et à la surface Terrestre (AM1.5)	22
Figure 1.16 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation [Herrmann 1995].....	26
Figure 1.17 : Influence de la concentration en polluant sur la cinétique de dégradation [Herrmann 1995]	27
Figure 1.18 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel	32
Figure 1.19 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite [Özgür 2005].....	33
Figure 1.20 : Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO.....	33
Figure 1.21 : Structure électronique de bande d'énergie du semi-conducteur ZnO calculée par hybridDFT [Preston 2008]	34

Liste des figures

Figure 1.22 : Schématisation d'une couche mince (a) et d'une nanoparticule (b) de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses	39
Figure 1.23 : Principaux procédés d'élaboration avec l'approche « Bottom-up ».....	40
Figure 1.24 : Principe de dépôt par évaporation thermique (a), pulvérisation cathodique (b) et ablation laser (c).....	41
Figure 1.25 : Synthèse de nanoparticules par la méthode solvothermale (a) et hydrothermale (b)	43
Figure 1.26 : Synthèse de nanoparticules par la méthode sol-gel	45
Figure 1.27 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	46
Figure 1.28 : Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes $M(OR)_n$	47
Figure 1.29 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes $M(OR)_n$	48
Figure 1.30 : Influence du pH suivant le type de catalyse sur la structure et la croissance d'un gel	51
Figure 1.31 : Diversité des matériaux sol-gel et leurs mises en forme	52
Figure 1.32 : Illustration schématique en coupe transversale du liquide dans les pores de rayon cylindrique r : γ_{SV} , γ_{LV} et γ_{SL} sont les énergies interfaciales solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide respectivement [Scherer 1986].....	53
Figure 1.33 : Diagramme pression température et chemins suivis pour le séchage du solvant par sublimation.....	54
Figure 1.34 : Diagramme pression température et chemins suivis pour l'évacuation de solvants dans les conditions supercritiques	54

Chapitre 2

Figure 2.1 : Procédé sol-gel.....	62
Figure 2.2 : Schéma représentatif de la procédure de synthèse du ZnO	62
Figure 2.3 : Schéma représentatif de la procédure de synthèse du $Zn_{1-x}Ca_xO$	63
Figure 2.4 : Photographie de l'autoclave utilisé pour la réalisation du séchage en conditions supercritiques	64
Figure 2.5 : (a) Procédé de séchage des aérogels et (b) photographie d'aérogel de ZnO	65
Figure 2.6 : (a) Four à moufle et (b) traitement thermique	65
Figure 2.7 : Représentation schématique du protocole sol-gel pour la synthèse de nanocatalyseurs de ZnO et de $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans les conditions de séchage supercritique	66

Figure 2.8 : (a) Interaction électrons-matière et phénomènes associés et (b) radiations émises lors de l'interaction d'un électron primaire avec la matière.....	68
Figure 2.9 : Microscope électronique à balayage SEM-FEG utilisé au laboratoire PROMES-CNRS de Perpignan	68
Figure 2.10 : Modes d'analyses du MET : (a) mode imagerie et (b) mode diffraction	70
Figure 2.11 : Microscope électronique à transmission JEM-100CX utilisé à l'INSA, département génie physique de Toulouse	71
Figure 2.12 : Schéma de principe du diffractomètre aux rayons X.....	72
Figure 2.13 : Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l du cristal	73
Figure 2.14 : Diffractogramme caractéristique des rayons X permettant la détermination du taux de cristallinité [Marchal 2006]	74
Figure 2.15: Diffractogramme des rayons X du nanocatalyseur ZnO en poudre (ASTM 36-1451).....	74
Figure 2.16 : Diffractomètre X'pert poudres Philips utilisé à l'université de Montpellier II	75
Figure 2.17 : Diagramme énergétique des différentes transitions inélastique et élastique lors de l'analyse Raman. ν_0 est la fréquence d'excitation du laser et ν_{vm} est la fréquence de vibration de la molécule analysée	76
Figure 2.18 : Spectre Raman du nanocatalyseur ZnO [Cuscó 2007; Kahouli 2015].....	77
Figure 2.19 : (a) Spectromètre Raman utilisé à l'université de Montpellier II et (b) schéma de principe d'un spectromètre Raman confocal.....	77
Figure 2.20 : Schéma de principe du spectrophotomètre à double faisceau	79
Figure 2.21 : Spectrophotomètre VARIAN Cary 5000 utilisé à l'INSA, département génie physique de Toulouse.....	79
Figure 2.22 : Transition associée à l'absorption d'énergie électromagnétique.....	81
Figure 2.23 : Niveaux d'énergies des spins électroniques dans un champ magnétique statique	82
Figure 2.24 : Orientation énergétiques minimales et maximales de μ par rapport au champ magnétique H_0	82
Figure 2.25 : Spectres d'absorption RPE et sa dérivée première	83
Figure 2.26 : Forme et largeur des raies RPE en mode dérivé [Rebib 2006].....	84
Figure 2.27 : Spectromètre RPE de l'institut de chimie de Clermont-Ferrand	86
Figure 2.28 : Tube en quartz Suprasil	86
Figure 2.29 : Structure chimique du radical libre DPPH	86

Chapitre 3

Figure 3.1 : Diffractogrammes des rayons X de nanoparticules sélectionnés pour différents catalyseurs (a) In_2O_3 , (b) SnO_2 , (c) CuS , (d) ZnS , (e) CuInSe_2 et (f) MoS_2	94
Figure 3.2 : Diffractogrammes des rayons X de nanoparticules sélectionnées par famille d'élément pour différents catalyseurs synthétisés par le procédé sol-gel et recuit sous air à 500 °C (a) ZnO , (b) $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}$, (c) $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$, (d) $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$, (e) $\text{Zn}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}$, (f) $\text{Zn}_{0,99}\text{P}_{0,01}\text{O}$ et (g) $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$	95
Figure 3.3 : Images MEB des poudres de CuInSe_2 (a), de MoS_2 (b), de CuS (c), de ZnS (d), d' In_2O_3 (e) et de SnO_2 (f)	96
Figure 3.4 : Images MEB des différents nanocatalyseurs synthétisés et recuits sous air à 500 °C (a,b) ZnO , (c, d) $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}$, (e, f) $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$, (g,h) $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$, (i, j) $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$, (k, l) $\text{Zn}_{0,99}\text{P}_{0,01}\text{O}$ et (m ,n) $\text{Zn}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}$	97
Figure 3.5 : Spectres EDS des nanocatalyseurs synthétisés : CuInSe_2 , MoS_2 , CuS , ZnS , In_2O_3 et SnO_2	99
Figure 3.6 : Spectres EDS des nanocatalyseurs de $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,99}\text{P}_{0,01}\text{O}$ et $\text{Zn}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}$ synthétisés par voie sol-gel associée à un séchage dans des conditions supercritiques et recuits sous air à 500 °C	101
Figure 3.7 : (a) Variation de $(\alpha_{\text{abs}}h\nu)^2$ et de $(\alpha_{\text{abs}}h\nu)^{1/2}$ des catalyseurs en fonction de l'énergie des photons incidents : CuInSe_2 (—), MoS_2 (—), CuS (—), ZnS (—), SnO_2 (—) et In_2O_3 (—) et (b) photographies des nanocatalyseurs synthétisés : SnO_2 , ZnS , In_2O_3 et CuInSe_2	103
Figure 3.8 : Spectres de réflectivité (a) et variation de $(\alpha_{\text{abs}}h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents (b) des nanocatalyseurs de $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ (—), $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$ (—), ZnO (—), $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}$ (—), $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ (—), $\text{Zn}_{0,99}\text{P}_{0,01}\text{O}$ (—) et $\text{Zn}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}$ (—) recuits sous air à 500 °C.....	105
Figure 3.9 : Banc de mesure optique constitué d'un simulateur solaire, d'une cellule, d'une sphère intégrante et d'un spectrophotomètre.....	107
Figure 3.10 : Évolution de la transmission en fonction de la concentration en ZnO non recuit (◆), ZnO recuit sous air à 300 °C (▲) et ZnO recuit sous air à 500 °C (■).....	109

- Figure 3.11 : (a) Banc de mesure photocatalytique mis en place, (b) expérimentation mise en place pour dégrader des polluants cibles équipés d'un simulateur solaire (1), de filtres optiques (2) et de quatre béciers contenant les catalyseurs en suspensions (3) et (c) spectre du simulateur solaire Newport/Oriel (1000 W.m^{-2} , spectre solaire AM1.5) en fonction de la densité du flux de photons (1) et de l'irradiance (2) 110
- Figure 3.12 : Transmission ($\sigma_{\lambda c}$) du spectre solaire issue du simulateur Newport/Oriel, filtrée avec (a) un filtre UV de domaine spectral de 400-800 nm, (b) un filtre visible de domaine spectral de 250-400 nm et (c) un filtre parfaitement transparent de domaine spectral total 111
- Figure 3.13 : Structure chimique du pyriméthanil 111
- Figure 3.14 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) pour le ZnS (▲), MoS₂ (◆), SnO₂ (●), ZnO (×) et P25 (*) 115
- Figure 3.15 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) (a) pour le ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques : Zn_{0,95}Co_{0,05}O (○), Zn_{0,95}Mn_{0,05}O (●), Zn_{0,97}Al_{0,03}O (□), Zn_{0,99}In_{0,01}O (■), Zn_{0,90}K_{0,10}O (◇), Zn_{0,98}Li_{0,02}O (◆), ZnO (×), Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (△) et Zn_{0,90}Ca_{0,10}O (▲), (b) pour le ZnO dopé avec deux éléments chimiques de la famille des métaux alcalino-terreux à deux concentrations différentes : Zn_{0,90}Mg_{0,10}O (■), Zn_{0,95}Ca_{0,05}O (△), Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (□) et Zn_{0,90}Ca_{0,10}O (▲). Les nanocatalyseurs sont recuits sous air à 500 °C 118
- Figure 3.16 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du visible (400-560 nm) pour le P25 (*), SnO₂ (●), ZnS (▲), MoS₂ (◆) et ZnO (×) 121
- Figure 3.17 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du visible (400-560 nm) pour le Zn_{0,99}P_{0,01}O (≡), Zn_{0,90}K_{0,10}O (◇), Zn_{0,95}Ce_{0,05}O (+), Zn_{0,98}Li_{0,02}O (◆), Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (△), ZnO (×) et Zn_{0,90}Ca_{0,10}O (▲) 123

Liste des figures

Figure 3.18 : Variation de la constante énergétique (α) calculée à partir des Équations 3.9 et 3.10, pour les différents catalyseurs synthétisés, en fonction de l'énergie de gap optique du catalyseur associé. (*) P25, (x) ZnO, Oxydes : (\blacktriangle) SnO₂, (\blacksquare) In₂O₃, (\bullet) WO₃, (\blacklozenge) MgO, Sulfures : (\blacklozenge) CdS, (\blacktriangle) CuS, (\bullet) ZnS, (\blacksquare) SnS, Disulfures : (\bullet) MoS₂, (\blacksquare) CuInS₂, (\blacklozenge) WS₂, Séléniure : (\blacktriangledown) CuInSe₂, Métaux de transition allié ZnO : (\bullet) Zn_{0,95}Mn_{0,05}O, (\circ) Zn_{0,99}Co_{0,01}O, Non-métaux allié ZnO : (\blacktriangleleft) Zn_{0,99}P_{0,01}O, Métaux pauvres allié ZnO : (\blacksquare) Zn_{0,99}In_{0,01}O, (\square) Zn_{0,97}Al_{0,03}O, Métaux alcalins allié ZnO : (\bullet) Zn_{0,95}Na_{0,05}O, (\blacklozenge) Zn_{0,90}K_{0,10}O, (\blacklozenge) Zn_{0,98}Li_{0,02}O, Métaux alcalino-terreux allié ZnO : (\blacktriangle) Zn_{0,90}Ca_{0,10}O, (\triangle) Zn_{0,95}Mg_{0,05}O et Lanthanide allié ZnO : (+) Zn_{0,95}Ce_{0,05}O..... 129

Chapitre 4

Figure 4.1 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanol en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) obtenues à différentes températures de synthèse : 280 °C (\blacktriangle), 220 °C (\bullet) et 250 °C (\blacksquare), pour le catalyseur Zn_{0,90}Ca_{0,10}O synthétisé à partir du précurseur de CaSO₄ et de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ %. Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C..... 141

Figure 4.2 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanol en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) pour le catalyseur Zn_{0,90}Ca_{0,10}O synthétisé à 250 °C à partir du précurseur de CaSO₄ et de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ %, non recuit (\blacktriangle) ou recuit sous air pendant 2 heures à différentes températures : 800 °C (\blacklozenge), 500 °C (\bullet) et 300 °C (\blacksquare)..... 142

Figure 4.3 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanol en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) pour le catalyseur Zn_{0,90}Ca_{0,10}O synthétisé à 250 °C à partir du précurseur de CaSO₄ avec de l'éthanol à différentes puretés : 80 % (\blacklozenge), 90 % (\blacktriangle), 96 % (\bullet) et $\geq 99,8$ % (\blacksquare). Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures 144

Figure 4.4 : Spectre EDS des nanoparticules de Zn_{0,90}Ca_{0,10}O synthétisées à 250 °C à partir du précurseur de CaSO₄, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % et recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures 146

Figure 4.5 : Spectres de diffusion Raman acquis à température ambiante des nanoparticules de ZnO et de Zn_{0,90}Ca_{0,10}O synthétisées à 250 °C à partir du précurseur de CaSO₄, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % et recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures 147

Figure 4.6 : Diffractogramme des rayons X des nanoparticules de ZnO et de Zn _{0,90} Ca _{0,10} O synthétisées à 250 °C à partir du précurseur de CaSO ₄ , de l'éthanol d'une pureté ≥ 99,8 % et recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures	148
Figure 4.7 : Variation de la constante énergétique de dégradation du pyriméthanol en fonction de la concentration en dopant ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) à partir du spectre UV (250-400 nm) pour différents catalyseurs en suspension : (♦) Zn _{1-x} Ca _x O avec le précurseur de CaSO ₄ , (▲) Zn _{1-x} Ca _x O avec le précurseur de CaCO ₃ , (■) Zn _{1-x} Ca _x O avec le précurseur de Ca(NO ₃) ₂ et (●) Zn _{1-x} Ca _x O avec le précurseur de CaCl ₂ . Les nanocatalyseurs synthétisés sont recuits sous air à 300 °C pendant 2 heures.....	152
Figure 4.8 : Variation de la constante énergétique de dégradation du pyriméthanol en fonction de la concentration en dopant ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) à partir du spectre visible (400-560 nm) pour différents catalyseurs en suspension : (♦) Zn _{1-x} Ca _x O avec le précurseur de CaSO ₄ , (▲) Zn _{1-x} Ca _x O avec le précurseur de CaCO ₃ , (■) Zn _{1-x} Ca _x O avec le précurseur de Ca(NO ₃) ₂ et (●) Zn _{1-x} Ca _x O avec le précurseur de CaCl ₂ . Les nanocatalyseurs synthétisés sont recuits sous air à 300 °C pendant 2 heures.....	152
Figure 4.9 : Images MEB des nanoparticules de ZnO (a) et de Zn _{0,90} Ca _{0,10} O synthétisées à partir du précurseur : de CaCO ₃ (b), de CaCl ₂ (c) et de Ca(NO ₃) ₂ (d). Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures	154
Figure 4.10 : Images MET des nanoparticules de ZnO (a) et de Zn _{0,90} Ca _{0,10} O synthétisées à partir du précurseur : de CaCO ₃ (b), de CaCl ₂ (c) et de Ca(NO ₃) ₂ (d). Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures	155
Figure 4.11 : Spectres EDS des nanoparticules de Zn _{0,90} Ca _{0,10} O synthétisées à partir du précurseur de CaCO ₃ (a), de CaCl ₂ (b) et de Ca(NO ₃) ₂ (c) recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures	157
Figure 4.12 : Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de Zn _{1-x} Ca _x O ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur : de CaCO ₃ (a), de CaCl ₂ (b) et de Ca(NO ₃) ₂ (c) et recuites sous air à 300 °C.....	160
Figure 4.13 : Agrandissement de la raie de diffraction (002) pour les nanoparticules de Zn _{1-x} Ca _x O ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur : de CaCO ₃ (a), de CaCl ₂ (b) et de Ca(NO ₃) ₂ (c).....	160
Figure 4.14 : Spectres de diffusion Raman des nanoparticules de Zn _{1-x} Ca _x O ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur : de CaCO ₃ (a), de CaCl ₂ (b) et de Ca(NO ₃) ₂ (c). Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures	163

Liste des figures

- Figure 4.15 : Spectre RPE en bande X (9,8 GHz) à température ambiante des nanoparticules de ZnO (a) et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à partir des précurseurs : de $CaSO_4$ (b), de $CaCO_3$ (c) et de $CaCl_2$ (d). Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures 166
- Figure 4.16 : Diagramme des bandes d'énergies en fonction de la structure des défauts core-shell dans les nanoparticules de ZnO dopé ou non dopé synthétisées par voie sol-gel en condition de séchage supercritique 166
- Figure 4.17 : Variation de la densité de défauts et de l'efficacité photocatalytique sous rayonnement UV pour les catalyseurs ZnO et $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisés à partir des précurseurs de $CaSO_4$, de $CaCO_3$ et de $CaCl_2$: (■) densité de défauts shell, (■) densité de défauts core, (■) densité de défauts autre et (■) l'efficacité photocatalytique sous rayonnement UV 168

Annexes

- Figure A.1 : Diffractogramme des rayons X des différents catalyseurs (a) ZnO, (b) P25, (c) SnS, (d) $CuInS_2$ et (e) WS_2 183
- Figure A.2 : Spectres EDS des nanocatalyseurs de $Zn_{0,99}In_{0,01}O$, $Zn_{0,995}Fe_{0,005}O$, $Zn_{0,90}K_{0,10}O$, $Zn_{0,95}Mg_{0,05}O$ et $Zn_{0,90}Ce_{0,10}O$ synthétisés par voie sol-gel associée à un séchage dans des conditions supercritiques et recuits à 500 °C 184
- Figure A.3 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanol en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du solaire (250 nm à λ_c) pour le ZnS (▲), MoS_2 (◆), SnO_2 (●), ZnO (×) et P25 (*). 185
- Figure A.4 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanol en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du solaire (250 nm à λ_c) pour le ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques : $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ (○), $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ (●), $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ (□), $Zn_{0,99}In_{0,01}O$ (■), $Zn_{0,90}K_{0,10}O$ (◇), $Zn_{0,98}Li_{0,02}O$ (◆), ZnO (×), $Zn_{0,95}Mg_{0,05}O$ (△) et $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ (▲) 186

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 : Compositions microbiologiques d'une eau résiduaire brute [WHO 2006].....	6
Tableau 1.2 : Potentiel standard de réduction en milieu acide [Hunsberger 1977].....	20
Tableau 1.3 : Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques [Malato 2009]	31
Tableau 1.4 : Paramètres cristallographiques de ZnO [Heller 1950; Lide 1992].....	33
Tableau 1.5 : Classification des solvants	52
Tableau 1.6 : Paramètres critiques, températures (T_c) et pressions (P_c), de liquides organiques utilisés pour effectuer un séchage supercritique	55

Chapitre 2

Tableau 2.1 : Masse des précurseurs de vanadium et de calcium pour différentes concentrations.....	63
--	----

Chapitre 3

Tableau 3.1 : Composition chimique élémentaire des nanocatalyseurs synthétisés : CuInSe ₂ , MoS ₂ , CuS, ZnS, In ₂ O ₃ et SnO ₂	99
Tableau 3.2 : Composition chimique élémentaire des nanocatalyseurs de ZnO et de Zn _{1-x} M _x O tels que : Zn _{0,97} Al _{0,03} O, Zn _{0,95} Mn _{0,05} O, Zn _{0,98} Li _{0,02} O, Zn _{0,90} Ca _{0,10} O, Zn _{0,99} P _{0,01} O et Zn _{0,95} Ce _{0,05} O synthétisés par voie sol-gel associée à un séchage dans des conditions supercritiques et recuits sous air à 500 °C.....	101
Tableau 3.3 : Énergie de gap optique des nanocatalyseurs élaborés et leur longueur d'onde associée.....	103
Tableau 3.4 : Énergie de gap optique des nanocatalyseurs de ZnO et ZnO dopés avec différents éléments chimiques et leur longueur d'onde associée	106
Tableau 3.5 : Liste de différents catalyseurs synthétisés, leur énergie de gap optique et leur constante énergétique dans divers domaines spectraux	116
Tableau 3.6 : Liste des catalyseurs synthétisés à base de ZnO et des éléments chimiques alliés M associés, avec leur rapport molaire, l'énergie de gap optique des catalyseurs et les constantes énergétiques dans les divers domaines spectraux.....	118

Chapitre 4

Tableau 4.1 : Constantes énergétiques de dégradation photocatalytique obtenues à différentes températures de synthèse pour le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8\%$ et recuit sous air à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.....	141
Tableau 4.2 : Constantes énergétiques de dégradation photocatalytique obtenues pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à $250\text{ }^\circ\text{C}$ à partir du précurseur de $CaSO_4$ et de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8\%$ non recuit ou recuit sous air pendant 2 heures à différentes températures	143
Tableau 4.3 : Constantes énergétiques de dégradation photocatalytique pour le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à $250\text{ }^\circ\text{C}$ à partir du précurseur de $CaSO_4$ à différente pureté d'éthanol et recuit sous air à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures	144
Tableau 4.4 : Composition chimique des nanoparticules de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à $250\text{ }^\circ\text{C}$ à partir du précurseur de $CaSO_4$, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8\%$ et recuites sous air à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.....	146
Tableau 4.5 : Récapitulatif de la position des raies de diffraction (100) et (002), de la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, des paramètres de mailles et de la taille moyenne des cristallites extraites des diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de ZnO et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à $250\text{ }^\circ\text{C}$ à partir du précurseur de $CaSO_4$, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8\%$ et recuites sous air à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures	149
Tableau 4.6 : Composition chimique élémentaire des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0,05$ et $x = 0,10$) synthétisées à partir du précurseur de $CaCO_3$ et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à partir du précurseur de $CaCl_2$ et de $Ca(NO_3)_2$ recuites sous air à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.....	158
Tableau 4.7 : Récapitulatif de la position des raies de diffraction (100) et (002), de la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, des paramètres de mailles et de la taille moyenne des cristallites extraites des diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,05 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur de calcium $CaCO_3$	161
Tableau 4.8 : Récapitulatif de la position des raies de diffraction (100) et (002), de la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, des paramètres de mailles et de la taille moyenne des cristallites extraites des diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur de calcium $CaCl_2$	161

Tableau 4.9 : Récapitulatif de la position des raies de diffraction (100) et (002), de la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, des paramètres de mailles et de la taille moyenne des cristallites extraites des diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur de calcium $Ca(NO_3)_2$ 162

Tableau 4.10 : Récapitulatif des liaisons porteuses de défauts identifiables et de leur densité de défauts pour les catalyseurs ZnO et $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisés à partir des précurseurs de calcium $CaSO_4$, $CaCO_3$ et $CaCl_2$ 167

Annexes

Tableau A.1 : Composition chimique élémentaire des nanocatalyseurs de $Zn_{0,99}In_{0,01}O$, $Zn_{0,995}Fe_{0,005}O$, $Zn_{0,90}K_{0,10}O$, $Zn_{0,95}Mg_{0,05}O$ et $Zn_{0,90}Ce_{0,10}O$ synthétisés par voie sol-gel associée à un séchage dans des conditions supercritiques et recuits à $500\text{ }^\circ\text{C}$ 184

Liste des acronymes

Acronyme	Signification
AM	Air Mass
AMPA	Acide α -amino-3-hydroxy-5-methyl-4-isoxazole propionique
ASTM	American Society for Testing Materials
BA	Boue Activée
BAM	Bioréacteur À Membrane
BC	Bande de Conduction
BF	BioFiltre
BV	Bande de Valence
CCD	Charge Coupled Device
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
COV	Composés Organiques Volatils
CVD	Chemical Vapor Deposition
DBO ₅	Demande Biochimique en Oxygène (5 jours)
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DMI	Dose Minimale Infectieuse
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
HAPs	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
IR	Infra Rouge
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LB	Lit Bactérien
LN	Lagunage Naturel
LO	Longitudinal Optical
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MES	Matière En Suspension
MET	Microscope Électronique à Transmission
NQE	Norme de Qualité Environnementale
OTC	Oxyde Transparent Conducteur
PCB	PolyChloroBiphényles

Acronyme	Signification
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
pH	Potentiel Hydrogène
PIR	Proche Infra Rouge
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
PPCM	Photovoltaïque, Plasma, Couches Minces
PVD	Physical Vapor Deposition
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
REUT	Réutilisation des Eaux Usées Traitées
RPE	Résonance Paramagnétique Électronique
SDP	Substance Dangereuse Prioritaire
SRH	Shockley Read Hall
STEP	Station d'ÉPuration
TA	Transverse Acoustic
TiO ₂	Dioxyde de Titane
TO	Transverse Optical
UE	Union Européen
UV	UltraViolet
VIS	Visible
ZnO	Oxyde de zinc

Liste des symboles

Symbole	Description	Unité
a, b, c	Paramètre de maille	[Å]
A_{Cat}	Absorbance du catalyseur en suspension	[-]
B	Largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense	[rad]
c	Célérité de la lumière dans le vide ($c = 2,9979.10^8$ m.s ⁻¹)	[m.s ⁻¹]
C	Concentration en polluants	[mg.L ⁻¹]
C_{Cat}	Concentration de catalyseurs en suspension	[g.L ⁻¹]
C_{Tauc}	Constante spécifique du matériau	[-]
C_0	Concentration initiale en polluant	[mg.L ⁻¹]
d_{hkl}	Distance interréticulaire	[Å]
Ds	Densité de spins	[spins.g ⁻¹]
e	Charge élémentaire ($e = 1,6021.10^{-19}$ C)	[C]
E_{Fermi}	Energie de Fermi	[eV]
E_g	Energie de gap de la bande interdite	[eV]
E_λ	Energie d'un photon pour une longueur d'onde donnée	[eV]
g	Facteur de Landé	[-]
G	Taille moyenne des cristallites	[nm]
h	Constante de Planck ($h = 6,6261.10^{-34}$ J.s)	[J.s]
\hbar	Constante de Planck réduite ($\hbar = 1,0545.10^{-34}$ J.s)	[J.s]
hkl	Indice de Miller	[Å]
H_0	Champ magnétique statique	[mT]
H_1	Second champ magnétique	[mT]
ia	Intensité des pics d'un matériau amorphe	[u. a.]
ic	Intensité des pics d'un matériau semi-cristallin	[u. a.]
I	Moment magnétique nucléaire	[-]
I_{filtre}	Densité de flux de lumière transmise par le filtre	[W.m ⁻²]
I_{ph}	Densité de flux de photons	[W.m ⁻²]
I_t	Densité de flux de lumière transmise	[W.m ⁻²]
I_0	Densité de flux de lumière incidente	[W.m ⁻²]

Symbole	Description	Unité
k	Constante de photodégradation	[s ⁻¹]
l	Epaisseur du milieu	[cm]
m	Paramètre caractéristique des propriétés physiques du catalyseur	[-]
m _e	Masse au repos de l'électron (m _e = 9,1093.10 ⁻³¹ kg)	[kg]
m _s	Nombre quantique	[-]
n	Ordre de l'équation	[-]
N	Nombre de photons	[mol.L ⁻¹]
N _A	Nombre d'Avogadro (N _A = 6,0221.10 ²³ mol ⁻¹)	[mol ⁻¹]
N _s	Nombre de spins ou nombre de défauts	[spins.g ⁻¹]
N ₀	Nombre de spins du DPPH (N ₀ = 1,5271.10 ¹⁸ spins.g ⁻¹)	[spins.g ⁻¹]
P _c	Pression critique	[bar]
q̇ _A	Densité de flux de photons absorbés par le catalyseur en suspension	[mol.m ⁻² .s ⁻¹]
q̇ _T	Densité de flux de photons transmise par le filtre	[mol.m ⁻² .s ⁻¹]
q̇ ₀	Densité de flux de photons incident	[mol.m ⁻² .s ⁻¹]
Q	Quantité d'énergie reçue à la surface du réacteur	[J.L ⁻¹]
Q _{eff}	Quantité d'énergie efficace	[mol de photons.m ⁻²]
r	Vitesse de dégradation	[mg.L ⁻¹ .s ⁻¹]
R	Réflectivité du matériau	[%]
S	Moment cinétique de spin	[-]
S _{irr}	Surface irradiée du photoréacteur	[m ²]
S ₀	Aire de l'intégrale du signal du DPPH (S ₀ = 429825,8)	[-]
SW	Largeur spectrale	[G]
SW ₀	Largeur spectrale du DPPH	[G]
t	Temps	[s]
T	Transmission	[-]
T _c	Température critique	[°C]
V	Volume du photoréacteur	[L]
V _T	Volume total à traiter	[L]

Liste des symboles

Symbole	Description	Unité
x	Concentration en dopant et/ou d'alliage	[%]
α	Constante énergétique de dégradation	[L.J ⁻¹]
α_{abs}	Coefficient d'absorption	[cm ⁻¹]
β	Constante de saturation	[L.mg ⁻¹]
β_{Bohr}	Moment de Bohr ($\beta_{\text{Bohr}} = 9,2710^{-24} \text{ J.T}^{-1}$)	[J.T ⁻¹]
γ_{LV}	Energies interfaciales liquide-vapeur	[N.m ⁻¹]
γ_{SL}	Energies interfaciales solide-liquide	[N.m ⁻¹]
γ_{SV} ,	Energies interfaciales solide-vapeur	[N.m ⁻¹]
ΔC	Différence de concentration initiale et finale en polluant	[mol.L ⁻¹]
ΔH_{MH}	Largueur à mi-hauteur du signal RPE	[G]
ΔH_{pp}	Largueur du signal RPE	[G]
ΔE	Différence d'énergie entre les niveaux dégénérés	[T]
ε	Coefficient d'extinction	[L.g ⁻¹ .cm ⁻¹]
θ	Angle de diffraction de Bragg	[°]
λ	Longueur d'onde	[nm]
λ_{c}	Longueur d'onde de coupure	[nm]
λ_1, λ_2	Longueur d'onde d'irradiation	[nm]
μ	Moment magnétique de spin	[J.T ⁻¹]
ν	Fréquence	[Hz]
ν_{m}	Fréquence de vibration de la molécule	[Hz]
ν_0	Fréquence d'excitation du laser	[Hz]
ξ	Efficacité photocatalytique	[%]
ρ	Masse volumique	[g.cm ⁻³]
σ_{tot}	Transmission du domaine solaire	[-]
$\sigma_{\lambda_{\text{c}}}$	Transmission du domaine de longueurs d'onde considérée	[-]
σ_{UV}	Transmission du domaine spectral de l'UV	[-]
σ_{vis}	Transmission du domaine spectral du visible	[-]
Φ	Flux photonique	[mol de photons.L ⁻¹ .s ⁻¹]

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des siècles passés, l'eau, l'élément naturel précieux pour l'homme et l'environnement, a été utilisée d'une manière prudente et durable. Cependant, les ressources en eau douce s'amointrissent en raison d'une augmentation importante de la consommation du fait du progrès technologique conjugué à un accroissement démographique. Le temps où la capacité d'autoépuration de la nature est révolu à cause d'importantes sources de pollution, liées à l'activité anthropique, principalement produites par les rejets agricoles, domestiques et industriels. Bien que la surface de la Terre soit constituée majoritairement d'eau, la partie infinitésimale disponible et utilisable par l'homme, englobant les eaux souterraines et de surface (2,5 % d'eau douce), ne cesse d'être surexploitée et dégradée. Les eaux usées rejetées contiennent généralement des microorganismes (virus, protozoaires, helminthes et bactéries), des polluants inorganiques (Mercure, Chrome, Arsenic, Titane, Cuivre, Cobalt, Nickel, Plomb et Zinc), mais également des polluants organiques (polychlorobiphényles, hydrocarbures aromatiques polycycliques, colorants, composés phénoliques et pesticides). Ces eaux usées, utilisées comme telles, sont impropres à la consommation et constituent un risque sanitaire pour l'homme et l'environnement. La dépollution de ces eaux représente dès lors un sujet extrêmement préoccupant.

Pour limiter ces risques, les eaux usées polluées sont acheminées via les réseaux d'assainissement des eaux résiduaires urbaines vers les stations d'épuration (STEP) afin d'être traitées à des fins de consommation humaine ou de rejet dans le milieu naturel. Les STEP classiques, constituées d'un traitement primaire et secondaire, ont été conçues pour traiter biologiquement les eaux chargées d'effluents. Les stations actuelles peuvent atteindre un rendement de 90 % d'abattement des substances totales. Cependant, ces traitements classiques ne sont pas suffisants pour traiter certaines substances qualifiées de récalcitrantes au vu des normes de rejet direct des effluents secondaires dans le milieu naturel et la réutilisation des eaux usées traitées (REUT). Ainsi, il est primordial d'intégrer aux traitements classiques de nouveaux procédés tertiaires permettant d'éliminer efficacement les micropolluants biorécalcitrants afin de répondre à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE). Parmi les techniques existantes, des procédés dits d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Certains POA comme l'ozonation ont atteint un niveau de développement à l'échelle industrielle tandis que d'autres sont en plein essor dans le domaine de la recherche.

Ces procédés permettent d'obtenir la dégradation de polluants organiques en produisant, à température ambiante et pression atmosphérique, des espèces radicalaires extrêmement oxydantes et réactives capables de dégrader une grande variété de molécules. À terme, ils mènent à la minéralisation complète des polluants.

L'un des procédés extrêmement étudié, environnementalement compatible et avéré efficace pour la dégradation d'un grand nombre de polluants non biodégradables en utilisant la ressource solaire est la photocatalyse hétérogène solaire [Sakthivel 2003; Bahnemann 2004; Fernández 2005; Malato 2009; Janin 2013]. Ce procédé est basé sur la photoexcitation d'un catalyseur solide par le rayonnement solaire afin de produire des espèces radicalaires non sélectives. L'utilisation d'une source d'énergie solaire rentable et économique pour conduire à des réactions photochimiques constitue un enjeu majeur en vue d'une gestion autonome, de la non-présence d'une source de pollution extérieure et de la stratégie du développement durable. Cependant, l'usage de l'énergie solaire pose une contrainte importante. En effet, les catalyseurs les plus couramment utilisés tels que le TiO_2 et le ZnO , développent des efficacités relativement faibles ce qui limite le développement d'un procédé industrialisable [Augugliaro 1995; Serpone 1997; Plantard 2011]. La raison principale provient de la photosensibilité de ces catalyseurs restreinte au rayonnement UV. Par ailleurs, ce dernier ne représente que 5 %, soit $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ du flux solaire total disponible reçu à la surface de la Terre dans les conditions d'ensoleillement les plus favorables. Cette restriction de domaine spectral est un inconvénient majeur dans le développement d'applications photocatalytiques sous rayonnement solaire. Dès lors, l'utilisation du rayonnement visible représentant près de 40 % de la ressource solaire engendrerait des gains importants au niveau des performances photocatalytiques des catalyseurs. Des recherches intensives sont donc consacrées au développement de nouveaux catalyseurs innovants, photosensibles sur un domaine plus large, afin d'exploiter un grand nombre de photons issus du domaine du visible [Daghrir 2013; Banerjee 2014; Benhebal 2014; Hamilton 2014]. Cependant, l'utilisation de certains catalyseurs tels que le CdS et le ZnS présente respectivement des contraintes de toxicité ou de stabilité. Le dopage des catalyseurs est une solution envisagée. Sous certaines conditions (dopant et nature du polluant), l'efficacité photocatalytique des catalyseurs usuels est améliorée par rapport à leur homologue non dopé [Daghrir 2013; Samadi 2015]. Toutefois, le catalyseur ZnO non dopé développe des performances de dégradation plus efficaces que celles du TiO_2 sous rayonnement solaire [Dindar 2001; Khodja 2001; Sakthivel 2003].

Pour atteindre cet objectif, les axes de développement s'orientent vers le dopage du ZnO avec des éléments chimiques de type métaux alcalino-terreux, métaux alcalins, métaux de transition, lanthanides, métaux pauvres et non-métaux.

Différentes méthodes de synthèse physique ou chimique ont ainsi été développées en vue d'obtenir de tels catalyseurs. La préparation des oxydes métalliques nanoparticulaires et plus particulièrement le ZnO est réalisée à partir de méthodes chimiques [Byrappa 2006; Xu 2009; Saravanan 2013]. En particulier, la méthode par voie sol-gel est couramment utilisée pour la synthèse de ZnO sous forme de nanoparticules pour les applications en photocatalyse [Hernández 2007; Fu 2011; Hayat 2011; Karunakaran 2011; Prabha 2014]. Le procédé sol-gel, relativement simple et peu coûteux, s'avère particulièrement adapté à la synthèse de nanoparticules et permet ainsi la modification contrôlée des propriétés physico-chimiques, cristallographiques et surfaciques des catalyseurs [Djessas 2014; Meddouri 2014].

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de synthétiser des catalyseurs aux propriétés maîtrisées, destinés à une utilisation en photocatalyse solaire à des fins de dépollution de l'eau. La démarche a été de développer et d'optimiser un panel de nanocatalyseurs dopés ou non dopés à partir d'un procédé de synthèse unique et destinés à améliorer les performances photocatalytiques dans le domaine de l'UV et d'utiliser le rayonnement visible sur une gamme spectrale plus large. La finalité est de définir les efficacités photocatalytiques des catalyseurs par domaine spectral (UV, visible ou solaire). L'approche dans cette étude vise à identifier et à comparer les performances des catalyseurs. Elle s'appuie sur la mesure de la capacité à dégrader une molécule cible rapportée aux nombres de photons disponibles sur le domaine spectral considéré. Pour ce faire, la technique sélectionnée pour la synthèse de ces catalyseurs est le procédé sol-gel en conditions de séchage supercritiques. Ainsi, il s'agira essentiellement de mettre l'accent sur la détermination des performances des catalyseurs selon le domaine spectral, la nature du catalyseur, la nature et la concentration du dopant. La compréhension de leurs propriétés photocatalytiques sous lumière solaire corrélée à leurs caractéristiques physico-chimiques ont été étudiées afin d'identifier les verrous à lever pour améliorer l'efficacité dans le domaine de l'UV et développer des catalyseurs exploitant efficacement le rayonnement visible. L'ensemble des travaux présenté dans ce mémoire s'articule autour de 4 chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte environnemental actuel de l'eau, les différents types de pollutions biologiques ou chimiques présents dans l'eau, ainsi que les différents procédés de traitement conventionnel appliqués. Une attention particulière est portée à la photocatalyse hétérogène solaire. Les principes et le fonctionnement sous rayonnement solaire associés à ce procédé de traitement sont présentés. Puis, l'évaluation de la capacité photocatalytique des catalyseurs impliquant les grandeurs clés et les modèles cinétiques sont détaillés. Le chapitre se poursuit avec la présentation de l'oxyde de zinc, de ses principales propriétés, de son utilisation en photocatalyse et de ses applications. Pour finir, les différents moyens d'élaboration du ZnO et en particulier le procédé sol-gel en conditions de séchage supercritiques sont présentés.

Le second chapitre porte sur les méthodologies de deux aspects expérimentaux. Le premier présente le protocole et le dispositif de synthèse mis en place pour l'élaboration des nanocatalyseurs à base de ZnO obtenue par voie sol-gel. Le second décrit brièvement l'ensemble des techniques d'analyse morphologique, structurale, chimique, optique et optoélectronique utilisées à des fins de caractérisations des nanocatalyseurs synthétisés.

Le troisième chapitre, qui se divise en trois parties, concerne l'étude des catalyseurs dopés ou non dopés photosensibles. La première partie est dédiée à la caractérisation intrinsèque de ces catalyseurs en vue d'optimiser les conditions de synthèse. La deuxième partie est consacrée à la présentation du protocole mis en œuvre pour définir les conditions de mesures photocatalytiques des catalyseurs sous rayonnement UV, visible et solaire. Il s'agit de mettre en place un banc de mesure photocatalytique solaire afin de comparer et d'évaluer les efficacités photocatalytiques des catalyseurs dans les mêmes conditions de mesures. Une attention particulière est portée au pyriméthanil comme indicateur cible de dégradation photocatalytique. Le développement d'un modèle mathématique pour représenter la vitesse de dégradation des catalyseurs est ensuite présenté. La dernière partie de ce chapitre traite de l'évaluation de l'efficacité photocatalytique du panel de catalyseurs dopés ou non dopés dans le domaine de l'UV du visible et du solaire. Ces résultats visent à comparer et à corrélérer les efficacités photocatalytiques aux propriétés physico-chimiques des catalyseurs synthétisés dans le but de définir de nouveaux catalyseurs performants.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude approfondie du catalyseur $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$). L'influence de divers paramètres sur les performances photocatalytiques dans le domaine de l'UV et du visible est abordée afin d'optimiser les conditions de synthèse. Les efficacités photocatalytiques sont également définies par des mesures expérimentales et les données extraites à partir du modèle mathématique décrit au chapitre 3. Ce chapitre présente également les analyses effectuées sur les catalyseurs synthétisés pour en identifier le paramètre clés régissant l'amélioration des performances photocatalytiques. L'accent est mis sur les techniques de caractérisation pour définir les propriétés du catalyseur et en particulier sur la détermination du nombre de défauts à partir de la résonance paramagnétique électronique (RPE). Cette dernière a permis d'établir une corrélation entre la densité de défauts présents au sein des catalyseurs et leurs efficacités photocatalytiques.

Chapitre 1 : État de l'art

Introduction

Les eaux usées altérées par l'activité anthropique contiennent des polluants qualifiés de biorécalcitrants nécessitant l'utilisation de techniques spécifiques et complémentaires au traitement biologique ou physico-chimique. De nouvelles techniques de traitement ont vu le jour pour dégrader efficacement ces polluants prépondérants. Elles consistent à produire des espèces radicalaires très réactives via un semi-conducteur permettant de minéraliser de manière non sélective les polluants afin de préserver l'environnement et la santé. L'objectif de cet état de l'art est de décrire le cheminement scientifique nécessaire en vue d'une meilleure compréhension de cette étude. Ce chapitre se scinde en cinq sections distinctes.

La première section abordera le contexte environnemental actuel des eaux en précisant leur réserve et leurs sources de pollution microbiologique et chimique. Pour répondre aux normes actuelles concernant la qualité de ces eaux, les principaux procédés de traitement classiques sont évoqués dans le but de traiter ces effluents. Une attention particulière est accordée au procédé d'oxydation avancée dont fait partie la photocatalyse hétérogène.

Une seconde section sera dédiée à la photocatalyse hétérogène solaire en détaillant le principe de la photoexcitation et de la production de radicaux vers l'utilisation du rayonnement solaire pour le traitement des eaux polluées.

La troisième section se focalisera sur l'évaluation de la capacité photocatalytique en tenant compte des grandeurs clés influençant la vitesse de dégradation de polluants organiques, ainsi que la présentation des différents modèles cinétiques permettant de définir l'efficacité photocatalytique des catalyseurs.

La quatrième section présentera les photocatalyseurs utilisés pour le traitement de l'eau et plus particulièrement l'oxyde de zinc retenu dans le cas de cette étude. Les propriétés structurales, optoélectroniques, chimiques et catalytiques de cet oxyde seront également détaillées. Une étude comparative entre les catalyseurs de référence ZnO et TiO₂ sera réalisée. À cette section s'ajouteront les divers domaines d'applications des nanoparticules de ZnO.

Pour finir, la dernière section sera consacrée aux moyens d'élaborations physiques et chimiques de nouveaux photocatalyseurs à base d'oxyde de zinc, et cela, dans le but de mettre en œuvre un catalyseur photosensible au rayonnement visible. La méthode sol-gel couplée à différents modes de séchages constitue la voie privilégiée pour la mise en forme de ces nanocatalyseurs.

1.1. Contexte environnemental

1.1.1. Des réserves d'eau à leur traitement

L'eau indispensable à la vie est évidemment une préoccupation importante. C'est la substance la plus présente sur Terre. Elle est constituée majoritairement d'eau salée et seulement de 2,5 % d'eau douce. La majorité de cette eau douce se retrouve non pas dans les rivières et les lacs, mais elle est stockée abondamment sous Terre dans les aquifères. En effet, l'eau des nappes souterraines représente 97 % des réserves mondiales en eau douce disponible sur les continents. Environ 40 % de cette eau prélevée dans les nappes souterraines est utilisée dans le secteur de l'agriculture pour l'irrigation [Siebert 2010]. Entre 25 et 40 % de cette eau douce approvisionne le secteur domestique en eau potable [Morris 2003]. Le reste est utilisé dans le secteur de l'industrie. La répartition des eaux souterraines par secteur d'utilisation est représentée sur la **Figure 1.1**. De plus, cette eau est également employée pour la production d'énergie et pour la préservation de l'équilibre de l'écosystème. Elle est un élément naturel essentiel pour l'homme et pour l'environnement.

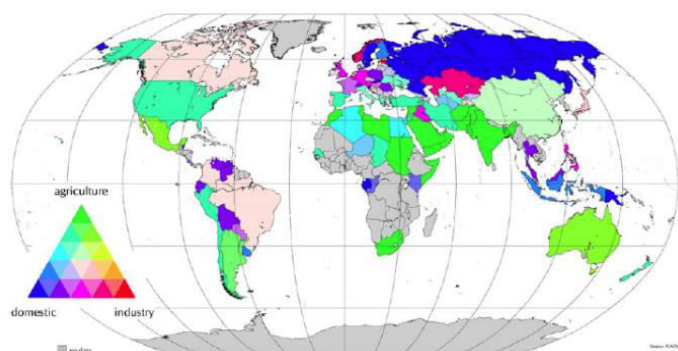


Figure 1.1 : Eaux souterraines par secteurs d'utilisation de l'eau (proportion) [IGRAC 2004]

Une grande partie des réserves d'eaux sont généralement utilisées et gérées de manières inappropriées. Elles doivent être impérativement protégées contre leurs exploitations excessives dues à l'accroissement de la population et contre les sources potentielles de pollution diffuse à la surface de la Terre. L'origine de la pollution de ces eaux est principalement liée à l'activité anthropique causée par les rejets agricoles, domestiques, industriels, pharmaceutiques ou autres. Ces eaux altérées peuvent contenir des pollutions carbonées, azotées, phosphorées, des microorganismes et des micropolluants tels que des pesticides, des colorants, des composés phénoliques, des composés organiques volatils (COV) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). La composition de ces eaux usées est très complexe et extrêmement variable suivant l'origine de pollution. Ces eaux doivent être traitées pour éliminer ces polluants ubiquitaires et réduire ainsi leurs toxicités qui impactent l'environnement sur le plan sanitaire, écologique et économique.

Par conséquent, les eaux sont traitées principalement à partir de procédés de traitements biologiques ou physico-chimiques, essentiellement dans des STEP, afin d'éliminer les polluants présents dans l'eau avant leur rejet dans le milieu naturel.

La qualité de ces eaux (potables, résiduaires) est réglementée au niveau européen par la directive 98/83/CE du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exception des eaux minérales naturelles et des eaux médicinales. Cette directive a été transcrite en droit français par le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine. Au niveau environnemental, l'Union Européenne (UE) renforce sa réglementation, de plus en plus stricte, en matière de pollution des eaux avec la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) du 23 octobre 2000. La DCE établit un cadre réglementaire pour la protection globale des ressources en eau douce, saumâtre ou salée, superficielle ou souterraine et côtière. Elle a pour objectif majeur d'atteindre un bon état écologique et chimique des eaux d'ici 2027, avec un bilan réalisé sur l'atteinte de ces objectifs en 2015. La DCE a également défini la réduction, voire même la suppression des rejets de certaines substances chimiques dangereuses listées dans la directive européenne de 2006 (2006/11/CE). Cela conduirait à la suppression des émissions des substances dangereuses prioritaires (SDP) dans une vingtaine d'années et le respect des Normes de Qualité Environnementale (NQE) pour une liste de 41 substances prioritaires. L'UE a également mis en place un règlement européen n° 1907/2006, entré en vigueur le 1^{er} juin 2007, concernant l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques (REACH). Malgré l'application de ces normes, de plus en plus strictes, les stations d'épuration actuelles n'abattent que 90 % des substances totales présentes entre l'entrée et la sortie du procédé de traitement [ANSES 2012]. Cependant, ces procédés conventionnels de traitement des eaux ont été conçus pour éliminer des pollutions de tailles macroscopiques, mais ils ne sont pas forcément adaptés pour l'élimination de pollutions biorécalcitrantes. Certaines substances qualifiées de récalcitrantes au traitement biologique ne sont que partiellement ou pas dégradées. Ainsi, la présence de ces substances biorécalcitrantes s'avère un problème majeur, sanitaire, environnemental et écologique. Il devient crucial de faire appel à des procédés complémentaires intégrés en aval des stations d'épuration. De nouvelles techniques émergentes, appelées procédés d'oxydations avancées, donnent des résultats prometteurs pour traiter efficacement ces polluants persistants. Ainsi, dans cette partie sera présentée la composition des polluants retrouvés de façon ubiquitaire dans l'eau en sortie de STEP, les procédés les plus répandus de traitements de ces eaux et ceux en cours de développement.

1.1.1.1. Polluants en sortie de STEP

La composition des eaux résiduaires en sortie de STEP est extrêmement variable et complexe suivant la nature de la pollution. Elle comporte deux grands types de pollutions à savoir les pollutions microbiologiques pathogènes et les pollutions chimiques comprenant une large gamme de micropolluants dits biorécalcitrants.

1.1.1.1.1. Polluants microbiologiques

L'eau usée contient de nombreux microorganismes, virus, protozoaires, helminthes et bactéries issus de matière fécale (**Figure 1.2**). Ces microorganismes sont principalement liés aux contaminations fécales, mais également se développent dans les systèmes de distribution d'eau (legionella), ou les eaux stagnantes (dracunculose). Les agents microbiologiques pathogènes sont capables de persister dans l'eau et leurs natures sont extrêmement variables. Comme les eaux usées contiennent de nombreux agents pathogènes difficilement détectables et quantifiables, des germes indicateurs (par exemple *Escherichia coli*) sont généralement utilisés pour surveiller le niveau de germes présent dans les eaux.

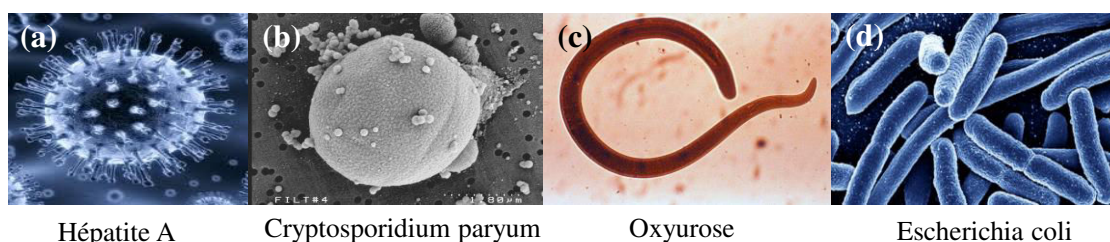


Figure 1.2 : Microorganismes : (a) virus, (b) protozoaire, (c) helminthe et (d) bactérie

La concentration microbiologique dans une eau résiduaire brute varie de 1 à 10^{10} unité.L⁻¹ (**Tableau 1.1**) [WHO 2006]. La dose minimale infectieuse (DMI) correspond à la quantité de pathogènes absorbée pour que les symptômes de la maladie se manifestent chez quelques sujets. La DMI moyenne des agents pathogènes, présente dans l'eau usée, est comprise entre 10^2 et 10^6 unités pour les bactéries, de 10^2 unités pour les virus, de 10^1 à 10^2 unités pour les protozoaires et de 1 à 10^1 unités pour les helminthes [Boutin 2009].

Organismes	Concentration (unité.L ⁻¹)
Virus	10^2 - 10^6
Bactéries	1 - 10^{10}
Protozoaires	1 - 10^5
Helminthes	1 - 10^3

Tableau 1.1 : Compositions microbiologiques d'une eau résiduaire brute [WHO 2006]

1.1.1.1.2. Polluants chimiques

Les polluants chimiques présents dans l'eau usée résultent des rejets chimiques essentiellement d'origine anthropique. Ces pollutions se retrouvent de façon ubiquitaire dans les effluents en sortie de STEP. Quel que soit le traitement appliqué, ces eaux usées sont toujours chargées de polluants minéraux et organiques.

Les polluants minéraux sont constitués de métaux lourds (Mercure, Chrome, Arsenic, Titane, Cuivre, Cobalt, Nickel, Plomb et Zinc). Ces éléments métalliques posent un réel problème au niveau de la chaîne alimentaire, car en plus d'être toxiques, ils ne sont pas biodégradables. En effet, dans les eaux usées brutes, la concentration de ces métaux est largement supérieure aux normes NQE définies par la directive fille NQE 2008/105/CEE, comprise entre $0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $438 \mu\text{g.L}^{-1}$ [Pomiès 2009; Coquery 2011; Martin Ruel 2011].

Ces eaux usées contiennent également des polluants organiques composés de micropolluants tels que les polychlorobiphényles (PCB), les HAPs et les colorants. Le point commun à tous ces polluants est leur structure composée de cycle aromatique qui leur confère un niveau de biodégradation relativement faible. Toxiques, les PCB classés comme perturbateurs endocriniens et cancérigènes provoquent des effets néfastes sur l'être humain. La concentration en PCB de l'eau destinée à la consommation ne doit pas dépasser $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'eau résiduaire rejetée [Brunet 2007; Ineris 2011]. La concentration maximale de PCB dans les eaux usées brutes est comprise entre $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $0,89 \mu\text{g.L}^{-1}$ [Chevreuil 1987; Pham 1997]. Les HAPs sont multiples dont les principaux sont l'anthracène, le naphthalène, le pyrène, le benzo(a)pyrène, le fluoranthène et le benzo(b)fluoranthène (**Figure 1.3**). Selon le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) ces derniers sont des produits toxiques pour l'environnement et certains sont classés comme cancérigènes pour l'être humain. Dans les eaux, les HAPs sont généralement présents à des niveaux de concentration faible inférieure à 60 ng.L^{-1} , excepté pour le naphthalène à 160 ng.L^{-1} [Fatone 2011; Martin Ruel 2011]. La limite des concentrations en HAP dans les eaux usées brutes est extrêmement variable suivant la substance polluante.

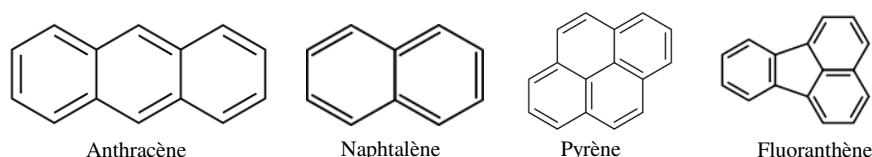


Figure 1.3 : Quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

La multitude de colorants de synthèse émane de la diversité des groupements chromophores dont les plus classiques sont les groupes : azoïques (hélianthine), anthraquinoniques, diphenylamines et phtalocyanines (**Figure 1.4**). Elle provient également de la diversité des domaines d'applications tels que les colorants réactifs, directs, dispersés, de cuve et acide. Au cours des procédés industriels, entre 1 et 15 % du colorant perdu est rejeté dans les eaux usées brutes [Zollinger 1991; Galindo 2001; Houas 2001].

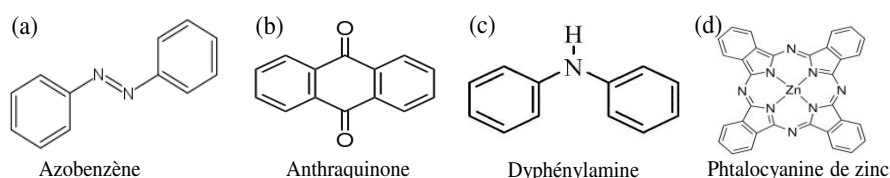


Figure 1.4 : Structures des principaux chromophores (a) azoïque, (b) anthraquinonique, (c) diphenylamine et (d) phtalocyanine

Outre les PCB, les hydrocarbures et les colorants sont également répertoriés comme micropolluants organiques : les composés phénoliques et les pesticides. Les composés phénoliques ou les phénols sont des composés chimiques organiques comprenant au moins un noyau aromatique et/ou plusieurs groupes (**Figure 1.5**). Pour ces composés phénoliques, quatre grandes principales familles se distinguent : les acides-phénols, les flavones, les anthocyanes et les tanins. Les phénols sont souvent retrouvés dans les effluents de nombreux procédés industriels et dans les déchets ménagers. La concentration de phénol dans les eaux résiduaires brutes est importante de l'ordre de 0,05 à 6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [Martin Ruel 2011]. L'Organisation Mondiale de la Santé a limité la norme de rejet dans les eaux résiduaires des effluents de phénol à une concentration de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [Barrios-Martinez 2006; Yan 2006]. En raison de leur forte toxicité dans l'eau, les composés phénoliques sont des cibles importantes en pollution de l'eau. La majorité de ces phénols et leurs produits dérivés sont difficilement ou lentement biodégradables [Vaishnav 1988]. Ce sont des polluants prioritaires nocifs à faible concentration et la majorité d'entre eux ont été classés comme polluants dangereux et préoccupants pour l'environnement et la santé [Huang 2007]. De nombreuses études ont été réalisées sur la dégradation par photocatalyse de la molécule cible le phénol [Ding 2000; Vione 2005; Hewer 2014].

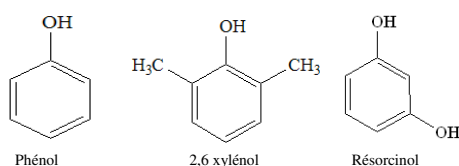


Figure 1.5 : Quelques composés phénoliques

Les pesticides ou produits phytosanitaires désignent des substances chimiques utilisées majoritairement dans l'agriculture pour repousser, détruire ou combattre les espèces nuisibles et indésirables (animaux ou végétaux) causant des dommages sur les cultures. Les pesticides se classent dans différentes familles suivant leurs cibles visées dont les plus connues sont les herbicides, les fongicides, les insecticides et les rongenticides visant spécifiquement à lutter respectivement contre les mauvaises herbes, la prolifération des champignons, les insectes et les rongeurs (**Figure 1.6**).

Ces pesticides rentrent en contact avec les eaux souterraines et de surfaces au moment de l'application à partir de ruissellement, de lixiviation et de dépôt atmosphérique. Ils sont généralement persistants en milieu naturel, toxiques pour les êtres vivants, voire même cancérigènes [Blair 1985] et néfastes sur le développement des organes reproducteurs [Gray 1994]. Même une faible concentration de pesticides dans l'eau peut être d'une toxicité aiguë. Ces pesticides appartenant aux micropolluants sont peu biodégradables. Leurs concentrations dans les eaux usées brutes sont assez faibles [Miquel 2003; Coquery 2011]. Elle est inférieure à 50 ng.L^{-1} pour l'atrazine (substance interdite dans l'UE depuis 2003), la simazine et l'isoproturon et un peu plus élevée pour le diuron (interdite par UE en 2007), l'indicateur pyriméthanil et le glyphosate de l'ordre de 500 ng.L^{-1} [Martin Ruel 2011]. En revanche, la concentration est supérieure à $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'acide α -amino-3-hydroxy-5-méthyl-4-isoxazole propionique (AMPA) qui représente un des principaux sous-produits de dégradation du glyphosate [Martin Ruel 2011]. De ce fait, le pyriméthanil est l'objet, depuis plusieurs années, de nombreuses recherches axées sur la possibilité de dégradation par photocatalyse sous rayonnement UV et solaire dans des photoréacteurs [Aguera 2000; Arana 2008; Navarro 2009; Elatmani 2013; Janin 2013; Carbajo 2016]. Au-delà du fait que son étude présente un grand intérêt, celle-ci est considérée comme une molécule cible représentative des pesticides.

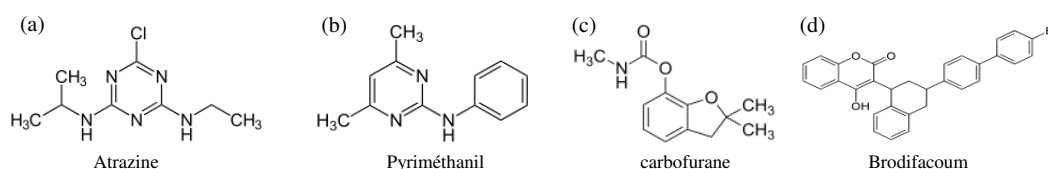


Figure 1.6 : Différentes familles de pesticides (a) herbicide, (b) fongicide, (c) insecticide et (d) rongenticide

Dans notre étude, le polluant chimique retenu est une molécule cible appartenant à la famille des pesticides : le pyriméthanil. Cette molécule sélectionnée en photocatalyse est employée dans la littérature. Elle représente une source de polluant chimique.

1.1.2. Procédés de traitement classiques des eaux

Les STEP sont constituées de différents procédés de traitement permettant d'intervenir à différentes échelles de pollutions. Les procédés de traitement classiques d'une STEP sont divers et classés en trois catégories principales : le traitement primaire, le traitement secondaire et le traitement tertiaire éventuel. Ces traitements sont soit physiques, soit physico-chimiques ou soit biologiques.

1.1.2.1. Procédés de traitement primaires et secondaires

Les traitements classiques des eaux appliqués dans la majorité des STEP, avant leur rejet dans le milieu naturel, sont basés sur une étape primaire de traitement mécanique ou physique composé d'un dégrilleur, d'un dessableur et d'un déshuileur/dégraisseur visant à éliminer les déchets volumineux et solides non biodégradables. L'étape suivante dans un procédé de traitement classique est le traitement dit secondaire. Il comprend des procédés biologiques couplés ou non à des procédés physico-chimiques. Les procédés biologiques consistent à reproduire les phénomènes d'autoépuration existants à l'état naturel à l'aide de bactéries. Ces procédés reposent sur l'utilisation de microorganismes, principalement des bactéries, pour dégrader des polluants organiques tels que les polluants carbonés, azotés et phosphorés dissouts ou finement dispersés en composés moins toxiques. La dégradation des polluants s'effectue soit en condition aérobie, soit en condition anaérobie. À ce stade d'épuration, les procédés les plus couramment rencontrés sont les procédés à boues activées (BA), les lits bactériens (LB), les biofiltres (BF), le lagunage naturel (LN) et les bioréacteurs à membranes (BAM). Les procédés physico-chimiques remplacent ou s'ajoutent au procédé biologique pour favoriser la floculation ou la coagulation des matières en suspension (MES) dans les boues à partir de réactifs chimiques en vue d'éliminer efficacement ces MES et une partie de la pollution carbonée. L'ajout d'agent réactif a pour but de former des amas de matières particulaires et ainsi faciliter le processus.

Le traitement primaire des eaux usées permet d'abattre 70 à 90 % des matières en suspension, de 50 à 75 % en demande chimique en oxygène (DCO), de 55 à 80 % en demande biochimique en oxygène sous 5 jours (DBO_5) et une partie de la pollution carbonée [Gasperi 2012]. Le traitement secondaire a un taux d'abattement supérieur à 70 % à l'exception de certains métaux (B, Li, Rb, Mo, Co, As, Sb et V) qui ne peuvent pas être traités à partir de ce traitement biologique dû à leur faible capacité d'adsorption [Choubert 2011; Martin Ruel 2011; Gasperi 2012].

Cependant, les traitements primaires et secondaires sont insuffisants au vu des normes de rejet direct des effluents secondaires dans le milieu naturel et de l'objectif de la REUT décrit respectivement dans la DCE 2000/60/CE du 23 novembre 2000 et dans l'arrêté du 2 août 2010. Un traitement tertiaire s'annonce primordial pour éliminer ces polluants biorécalcitrants afin d'atteindre les objectifs fixés et les normes de qualité.

1.1.2.2. Procédés de traitement tertiaires

Les traitements classiques des eaux usées existants sont insuffisants, car ils n'assurent pas la fonction principale visée, c'est-à-dire la minéralisation des micropolluants biorécalcitrants. Une solution pour limiter le rejet de ces micropolluants par les stations d'épuration consiste à utiliser les procédés d'oxydations avancées (POAs). Ces procédés sont de plus en plus envisagés dans le domaine de l'industrie pour le traitement de l'eau. Les POAs les plus développés en vue d'éliminer les polluants biorécalcitrants dans l'eau sont le Fenton, le photo-Fenton, l'ozonation, la radiolyse, la sonolyse et la photocatalyse (**Figure 1.7**). Notons qu'à l'échelle industrielle, le procédé d'ozonation est la technologie la plus développée pour le traitement des eaux. Les autres procédés sont plutôt à l'étape de développement dans les laboratoires. Le principe de ces POAs est basé sur la production in situ d'espèces radicalaires extrêmement oxydantes tels que les radicaux hydroxyles OH° , responsables de la dégradation voire de la minéralisation des polluants biorécalcitrants. C'est-à-dire obtenir la production de CO_2 , de H_2O et de minéraux à partir des constituants présents dans le polluant [Glaze 1987]. Les radicaux hydroxyles, caractérisés par leur durée de vie relativement courte de 10^{-9} s et par leur non-sélectivité [Janzen 1991], sont des atouts importants dans la dépollution de l'eau.

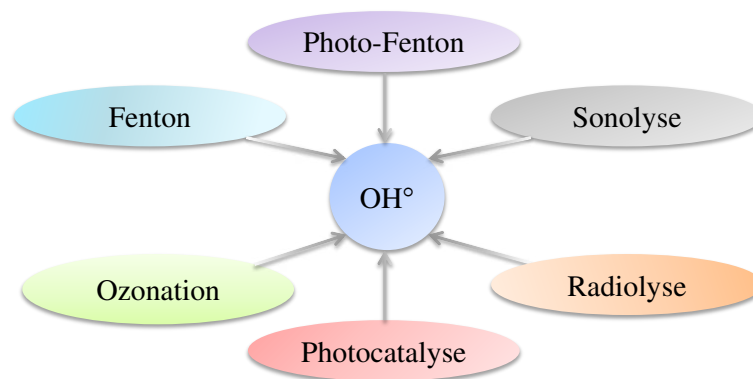


Figure 1.7 : Différents procédés d'oxydations avancées

Quelques procédés d'oxydations avancées, les plus utilisés de nos jours pour le traitement de l'eau, sont décrits par la suite.

Procédé d'ozonation

L'ozonation est actuellement la technique d'oxydation classique la plus utilisée en traitement de l'eau afin de décolorer les effluents et d'améliorer le goût et/ou l'odeur de l'eau. Dans le traitement de l'eau, l'ozone est principalement utilisé comme une alternative au chlore grâce à son agent de désinfection plus efficace et à la non-présence d'effets secondaires toxiques [Malik 2001]. L'ozone est un oxydant puissant. Il se dissout dans l'eau et agit directement sous sa forme moléculaire (action directe) ou se décompose rapidement pour former des radicaux hydroxyles (action indirecte). Cette dernière action est moins sélective et conduit ainsi à une minéralisation complète.

À titre indicatif, le coût de ce procédé d'oxydation est généralement 9 fois plus faible par rapport à un traitement par chloration estimé entre 1 et 3,15 \$.m⁻³ pour un système dont la capacité journalière est de 100 m³ [Dore 2013].

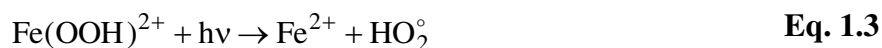
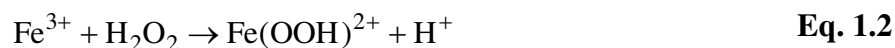
Le procédé O₃/UV couple ozone et rayonnement UV, avec un maximum à 254 nm en longueur d'onde d'adsorption, est employé pour produire des radicaux hydroxyles [Zaviska 2009]. Les radicaux hydroxyles très réactifs, produits au cours de cette réaction, éliminent efficacement les polluants chimiques et microbiologiques. Ce couplage O₃/UV a été étudié pour le traitement d'effluents comprenant divers polluants tels que les pesticides [Ikehata 2006; Lafi 2006; Wu 2009] et les colorants [Hsing 2007]. Ces travaux rapportent des résultats prometteurs dans le domaine du traitement de l'eau.

Procédé photo-Fenton

Le procédé Fenton est un procédé très simple. Le principe consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène à partir des ions ferreux Fe²⁺ en vue de générer des radicaux hydroxyles (**Équation 1.1**).



Ce procédé est souvent couplé aux UV pour la régénération des catalyseurs Fe²⁺ consommés lors de la réaction (**Équation 1.1**). Le rayonnement UV permet de régénérer in situ du Fe²⁺ à partir du Fe³⁺, réagissant par la suite avec le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux hydroxyles supplémentaires (**Équations 1.2, 1.3 et 1.4**).



Ces deux procédés donnent des résultats prometteurs pour la dégradation de pesticides sous rayonnement UV artificiel [Oller 2006; Ballesteros Martin 2008] ou solaire [Fallmann 1999; Navarro 2011]. En effet, le traitement par photo-Fenton avec un rayonnement UV solaire dégrade 73 % de pyriméthanil en 15 minutes de temps de réaction [Oller 2006]. Navarro et al. montrent également qu'après un temps de réaction relativement court (quelques minutes) de traitement par photo-Fenton solaire, 90 % de la concentration initiale de pyriméthanil (500 $\mu\text{g.L}^{-1}$) est dégradée avec un taux de pyriméthanil restant de 31,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [Navarro 2011].

Procédé de photolyse : UV/H₂O₂

Le procédé de photolyse du peroxyde d'hydrogène induit une dissociation homolytique de la liaison O-O de la molécule H₂O₂ par simple irradiation UV à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm. Cette dissociation génère la formation de radicaux hydroxyles. Ces derniers participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Équation 1.5) [Buxton 1988; Zaviska 2009].



Ces procédés d'oxydation sont difficilement comparables à cause de leur différence de paramètre, que ce soit la longueur d'onde d'irradiation, le pH ou la concentration en catalyseurs.

1.2. Photocatalyse hétérogène solaire

1.2.1. Généralités

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée d'une grande complexité regroupant une variété importante de réactions. Il permet de dégrader une multitude de composés non biodégradables connus (colorants, aromatiques, organohalogénés, composés phénoliques...) entraînant la minéralisation totale de molécules complexes, telles que les pesticides, les tensioactifs et les traces de médicaments pharmaceutiques [Benoit-Marquié 1997; Benhebal 2012; Plantard 2012; Benhabiles 2015; Wang 2015]. La première publication comportant le terme photocatalyse traitait de la dégradation de l'acide oxalique sous illumination en présence de sels d'uranium [Bruner 1911]. En France, la photocatalyse fut également introduite par Landau en 1913 [Landau 1913].

C'est seulement dans les années 1960 que la photocatalyse hétérogène prend son essor avec notamment le travail de Kato et Mashio au Japon sur l'autooxydation à partir de TiO_2 et celui de Doerffler et Hauffe en Allemagne sur l'oxydation du CO en utilisant le ZnO en tant que catalyseur sous illumination [Kato 1956; Doerffler 1964]. Dans les années 1970, Fujishima et Honda mettent en évidence le potentiel du dioxyde de titane à décomposer l'eau en formant de l'oxygène et de l'hydrogène lorsque celui-ci est irradié sous rayonnement UV [Fujishima 1972]. Dès lors, les publications dans cette discipline ne cessent de se multiplier et d'augmenter chaque année comme le montre la *Figure 1.8*.

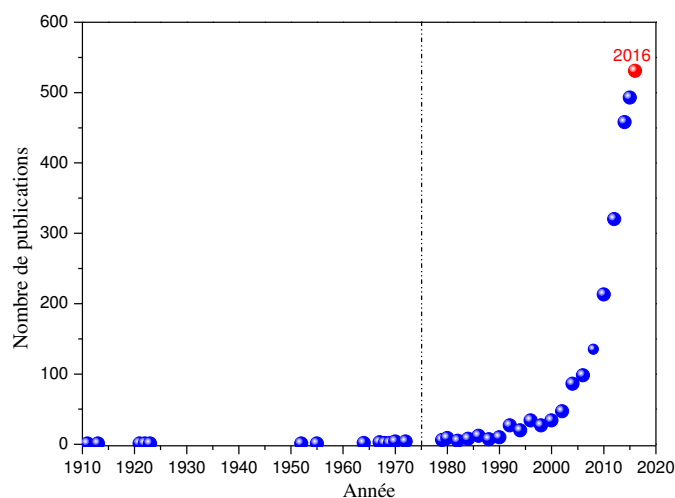


Figure 1.8 : Évolution annuelle du nombre de publications scientifiques relatif à la photocatalyse hétérogène solaire de 1910 à décembre 2016. (Data obtenu de ISI Web of Knowledge)

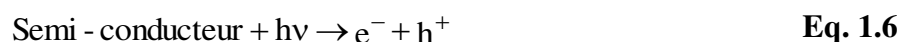
La photocatalyse hétérogène solaire est basée sur l'utilisation d'un catalyseur photosensible au rayonnement naturel pour accélérer la vitesse de la réaction chimique [Robert 2002; Correia 2011; Janin 2011]. La photocatalyse peut être homogène lorsque la réaction a lieu dans un milieu monophasique gazeux ou liquide, par exemple en présence d'un catalyseur liquide (H_2O_2). Elle est hétérogène dans un milieu réactionnel polyphasique, comme par exemple lors de l'utilisation d'un catalyseur (TiO_2) en suspension. La photocatalyse hétérogène solaire est le procédé le plus efficace et a fait l'objet, ces dernières années, de nombreuses études [Herrmann 1999; Robert 2002; Malato 2009]. En effet, ce procédé est capable de dégrader une gamme importante de polluants cibles grâce à la production de radicaux non sélectifs [Blake 2001]. En revanche, son processus est plus complexe étant donné que dans un milieu polyphasique sont impliquées des étapes de photoexcitation, de transfert de charges et de polluants entre la phase liquide et solide.

La dégradation de composés organiques, utilisant ce processus, ne cesse d'être employée tant dans les applications de purification de l'air intérieur [Pichat 2000], de désinfection et de destruction de cellules [Koide 2007], de destruction de polluants aqueux [Lhomme 2006], de traitement antibuée [Kuo 2006] et de matériaux autonettoyants [Puzenat 2003]. Néanmoins, la dépollution de l'eau par photocatalyse est encore très peu utilisée en Europe. Cependant, des applications issues de développement en laboratoire ont été conçues et commercialisées par la société Résolution (Procédé Phytocat) et Agro-environnement (Procédé Phytomax) pour le traitement d'effluents phytosanitaires en zone agricole par photocatalyse sous rayonnement artificiel [Lhomme 2006]. En revanche, la photocatalyse sous rayonnement solaire constitue un enjeu scientifique et industriel majeur, étant donné qu'elle propose une gestion autonome et sans source de pollution extérieure [Malato 2000; Galvez 2003; Bahnemann 2004; Robert 2004; Janin 2011].

1.2.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

1.2.2.1. Principe de la photoexcitation

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque par exemple TiO_2 , ZnO , appelé aussi catalyseur. Le semi-conducteur est photoexcité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique). Un électron est alors photo-libéré dans le semi-conducteur et effectue une transition énergétique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques, communément appelées des trous noté h^+ , et une surcharge d'électron noté e^- sont créées dans le matériau (**Équation 1.6**) [Mills 1997].



Ce processus de photoexcitation représenté sur la **Figure 1.9** forme une paire électron-trou (e^-/h^+).

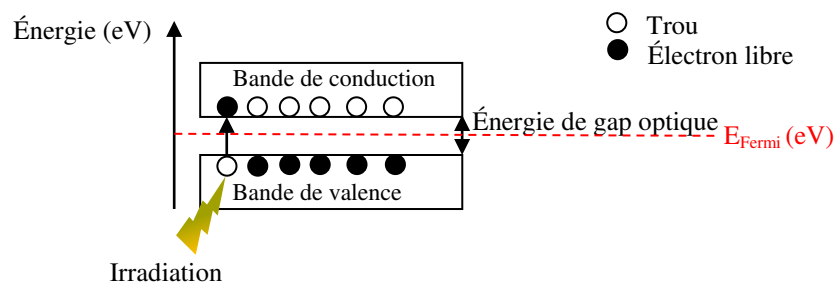


Figure 1.9 : Schéma de principe de la formation d'une paire e^-/h^+

Ces paires électrons-trous générées par le phénomène photo-induit peuvent être recombinées par différents processus. Il existe différents mécanismes de recombinaisons des charges e^- et h^+ intervenant dans le volume ou à la surface du semi-conducteur créant une perte énergétique (**Figure 1.10**) [Minero 2006]. Les mécanismes de recombinaisons fondamentaux pour le catalyseur ZnO sont la recombinaison radiative, la recombinaison SRH (Shockley, Read, Hall) et un cas particulier de cette dernière, la recombinaison de surface.

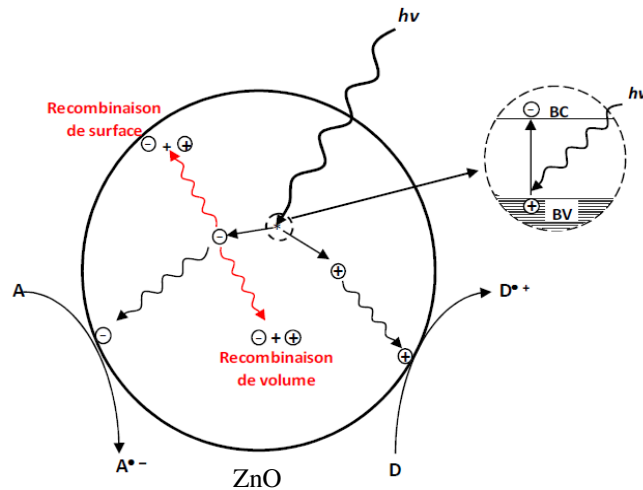


Figure 1.10 : Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume

Recombinaison radiative

Le processus de recombinaison de type radiative schématisé sur la **Figure 1.11** est l'inverse du processus d'absorption. Il correspond à l'annihilation d'une paire électron-trou avec l'émission d'un photon d'énergie relativement proche de celle de l'énergie de gap optique du semi-conducteur. Le processus de recombinaison radiative au sein du ZnO est important en raison de son gap direct [Travnikov 1990]. Le nombre de recombinaisons est proportionnel au nombre de trous et d'électrons.

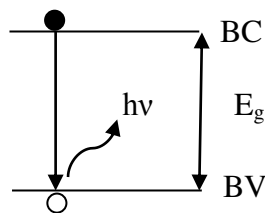


Figure 1.11 : Mécanisme de recombinaison de type radiative

Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) dans le volume du semi-conducteur

Le modèle physique de Shockley, Read et Hall décrit les recombinaisons en volume dans le semi-conducteur à un seul niveau [Hall 1952; Shockley 1952]. Ces recombinaisons sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, substitutionnels...) ou étendus (dislocations, agrégats, cavités) créés au sein de la structure cristalline d'un semi-conducteur (ZnO) lors de sa croissance et selon la méthode employée pour son élaboration [Pernot 2012]. Ceci peut être expliqué par la présence de niveaux d'énergies discrets au sein de la bande interdite (E_g) du semi-conducteur. Cependant, ces niveaux piègent des électrons ou des trous. Par conséquent, ils peuvent affecter les propriétés électriques du matériau et faciliter la recombinaison des porteurs en deux étapes comme illustré sur la *Figure 1.12*.

Un électron va transiter sur un niveau d'énergie intermédiaire dû à la présence d'un défaut ou d'une impureté. Puis, une deuxième transition va lui permettre de se recombiner avec un trou situé dans la bande de valence.

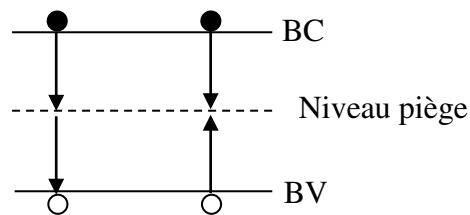


Figure 1.12 : Mécanisme de recombinaison SRH

Recombinaison de surface

Les recombinaisons produites à la surface d'un semi-conducteur sont représentées sur la *Figure 1.13*. La surface du ZnO présente une forte discontinuité de la surface cristalline entraînant de nombreux défauts structuraux dans la bande interdite causant des recombinaisons de type SRH. Les centres de recombinaison sont dus à la présence de ces défauts, principalement des liaisons pendantes, c'est-à-dire des atomes de ZnO dont une liaison covalente est manquante et qui ne sont pas dans une configuration électronique stable. Le formalisme du mécanisme de recombinaison SRH est reformulé dans ce cas avec des recombinaisons par unités de surface et non par unité de volume. Du fait de leur nombre important, les niveaux d'énergies associés aux défauts, sont distribués de manière continue dans l'intervalle de la bande interdite.

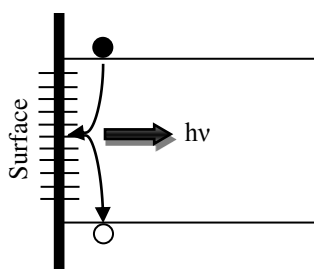


Figure 1.13 : Mécanisme de recombinaison de surface

Ces phénomènes de recombinaison très rapide (quelques nanosecondes) sont néfastes dans le domaine de la dépollution de l'eau au niveau de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs. Ces phénomènes doivent être limités, voire évités pour rendre le procédé photocatalytique plus efficace. Le piégeage des électrons et des trous à la surface ou en volume du semi-conducteur augmente la durée de vie des charges au-dessus d'une fraction de nanoseconde. Cette augmentation a pour effet d'améliorer l'efficacité de la photocatalyse [Hoffmann 1995; Linsebigler 1995].

Il est à noter que le temps de piégeage (une nanoseconde pour les électrons et 250 nanosecondes pour les trous) requis est plus rapide que celui de diffusion [Rothenberger 1985; Nosaka 1988]. Des modifications de la surface du semi-conducteur telles que l'addition de métaux, de dopants ou la combinaison avec un autre semi-conducteur sont bénéfiques pour diminuer le taux de recombinaisons des électrons et des trous et augmenter ainsi le rendement quantique du processus photocatalytique. Une des approches intéressantes au niveau de la modification structurale des semi-conducteurs est le dopage des catalyseurs TiO_2 et ZnO . Le dopage par des métaux de transition (Cu, Fe, V...) améliore le piégeage des électrons et des trous afin d'inhiber la recombinaison de ces derniers. Grätzel et al. montrent qu'à partir des analyses de résonance paramagnétique électronique sur des poudres irradiées de TiO_2 dopé Fe, les électrons et les trous piégés par les sites Ti^{3+} et Fe^{3+} provoquent une inhibition de la recombinaison des charges [Gratzel 1990]. Seuls certains ions métalliques de transitions tels que le Fe^{3+} [Butler 1993; Martin 1994; Teh 2011], Cu^{2+} [Fujihira 1982; Butler 1993] et VO^{2+} [Gratzel 1990] inhibent la recombinaison des électrons et des trous. Tandis que, dans le cas de la dégradation du phénol, le dopage du TiO_2 avec les ions de Fe^{3+} a peu d'effet sur l'efficacité photocatalytique [Sclafani 1992]. En revanche, avec des métaux de transition tels que le Cr, des sites ions Cr^{3+} sont créés.

Ce processus induit une augmentation des recombinaisons électrons-trous et une diminution de l'activité photocatalytique sous rayonnement UV [Herrmann 1984; Palmisano 1988]. La présence de métaux nobles augmente la séparation des porteurs de charges photogénérés et améliore les performances photocatalytiques. Seery et al. ont étudié l'effet du dopage par un métal noble (Argent) sur le photocatalyseur TiO_2 pour dégrader la rhodamine 6G. Ils constatent un ralentissement de la vitesse de recombinaison des paires électrons-trous dû à l'amélioration de la séparation des porteurs de charges photogénérés [Seery 2007]. Cet effet a également été constaté sur ZnO dopé Ag pour la dégradation du bleu de méthylène [Amornpitoksuk 2012]. Cette même constatation a été observée dans le cas de dopage avec des métaux de terre rare (La, Ce...) et des métaux pauvres (Bi, Sn...) [Lin 1999; Anandan 2007; Li 2009; Teh 2011].

1.2.2.2. Production de radicaux

Scacchi et al. décrivent les mécanismes réactionnels de la photocatalyse en phase hétérogène à travers une succession d'étapes [Scacchi 1996]. La première étape réactionnelle est le transfert de la molécule polluante (pesticides) de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface d'un semi-conducteur. Cette étape se produit avant d'obtenir la dégradation par photochimie. La deuxième étape est l'adsorption des molécules polluantes à la surface du photocatalyseur, suivie du déplacement des charges e^- et h^+ photogénérées à la surface du semi-conducteur. Ces charges photogénérées donnent au solide des propriétés oxydoréductrices et provoquent des réactions avec les substances adsorbées sur le photocatalyseur (**Figure 1.10** et **Figure 1.14**). Ce sont des réactions de réduction ou d'oxydation, responsables de la minéralisation des polluants. Le transfert des électrons vers les molécules à caractère accepteur (A) permet de les réduire, tandis que les électrons-trous sont transférés vers les molécules à caractère donneur (D) pour les oxyder. Ces réactions génèrent in situ des espèces radicalaires très oxydantes tels que les radicaux hydroxyles OH° (siège de l'oxydation) dotés d'un pouvoir oxydant supérieur à d'autres types d'oxydants connus (**Tableau 1.2**).

Oxydant	Potentiel standard de réduction (V/ENH)
Difluore (F ₂)	2,85
Radicaux hydroxyles (OH°)	2,80
Oxygène (O ₂)	2,42
Ozone (O ₃)	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganate de Potassium (KMnO ₄)	1,67
Dioxyde de Chlore (ClO ₂)	1,50
Dichlore (Cl ₂)	1,36

Tableau 1.2 : Potentiel standard de réduction en milieu acide [Hunsberger 1977]

Dans le cas d'une réaction photocatalytique dans un milieu liquide et en présence d'oxygène, les trous réagissent pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (OH°) à partir d'une simple oxydation de l'eau ou d'ions hydroxyles superficiels (OH⁻). Ces radicaux OH° très oxydants sont responsables de la dégradation du polluant selon les **Équations 1.7** et **1.8**.



Parallèlement, les électrons piégés par l'oxygène moléculaire (O₂) peuvent former des radicaux superoxydes (O₂^{o-}) permettant d'oxyder la matière organique selon l'**Équation 1.9**. Cette réaction limite les phénomènes de recombinaison et améliore ainsi l'efficacité du procédé.



Ces différents radicaux peuvent ainsi réagir avec de la matière organique pour former du CO₂ et de l'H₂O (minéralisation).

En revanche, les matières organiques (P) peuvent être oxydées directement par les trous photogénérés et former des radicaux cations P° (**Équation 1.10**). Ces derniers peuvent également réagir avec H₂O, O₂ et O₂^{o-} afin d'obtenir des produits d'oxydation responsables de la dégradation du polluant.



1.2. Photocatalyse hétérogène solaire

Ces mécanismes sont schématisés sur la **Figure 1.14**. Il est important que ces réactions, entre les molécules et les trous ou les électrons, se produisent dans un environnement proche du fait de la faible durée de vie des radicaux, de l'ordre de la nanoseconde et de leurs fortes réactivités.

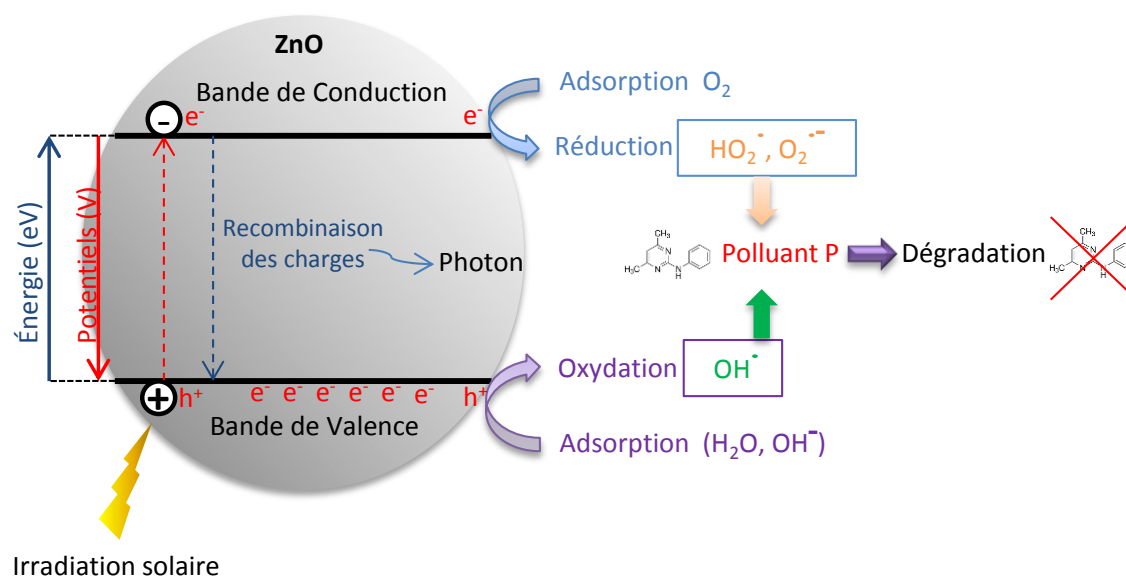


Figure 1.14 : Principe de la photocatalyse hétérogène solaire sur une nanoparticule de ZnO

À titre indicatif, dans la littérature, des méthodes sont établies pour quantifier le nombre de photons absorbés ainsi que le nombre de radicaux OH^\bullet formés rapportés à la surface du catalyseur. Notons que, le nombre de photons absorbés par le catalyseur TiO_2 est de l'ordre de 60 à 65 % [Rosenberg 1992; Serpone 1996]. De plus, le rendement quantique de la production de radicaux OH^\bullet généré dans une suspension de TiO_2 est de 0,04 [Sun 1996].

1.2.3. Photocatalyse solaire

La photocatalyse hétérogène utilise la lumière solaire, c'est-à-dire les photons issus du rayonnement solaire. Ce procédé de traitement emploie une source d'énergie inépuisable et économique pour conduire à des réactions photochimiques. La photocatalyse solaire est un procédé de traitement prometteur, mais présente encore certains inconvénients tels que la mise en forme du catalyseur ou la recombinaison importante des charges photogénérées.

1.2.3.1. Propriétés du rayonnement solaire

Le soleil est assimilé à un corps noir à une température superficielle située aux alentours de 5900 K. Le rayonnement solaire extra-atmosphérique est défini comme l'éclairement arrivant sur la couche externe de l'atmosphère terrestre. Ce rayonnement solaire extra-atmosphérique est illustré sur la **Figure 1.15** par le spectre AM0. Pour ce spectre, la densité de flux solaire incident extra-atmosphérique est estimée à environ 1300 W.m^{-2} [Kopp 2011]. Lorsque ce rayonnement solaire traverse l'atmosphère, une partie est absorbée et/ou diffusée par les différentes particules constituant les couches atmosphériques.

Deux phénomènes de diffusion prédominent : la diffusion de Rayleigh se produit lorsque la taille des particules est nettement inférieure à la longueur d'onde incidente ($< \lambda/10$) et la diffusion de Mie se produit lorsque la taille des particules est comparable ou supérieure à la longueur d'onde du rayonnement incident.

Le rayonnement solaire global atteignant la surface de la Terre est la somme de deux rayonnements, le diffus et le direct. Finalement, le rayonnement solaire atteignant la surface de la Terre est représenté sur la **Figure 1.15**. Ce rayonnement sous un angle d'incidence de l'ordre de 42° , appelé spectre AM1.5 (**Figure 1.15**), estimé à 1000 W.m^{-2} est disponible pour les diverses applications et utilisations solaires.

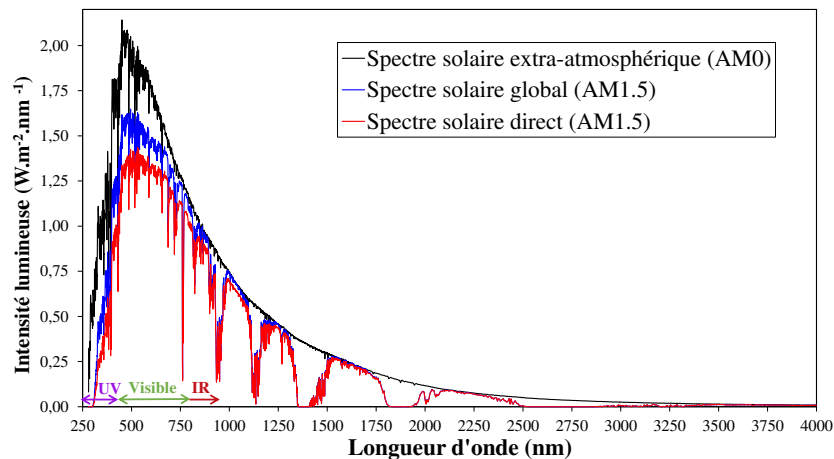


Figure 1.15 : Spectre ASTM G173-03 (American Society for Testing and Material) solaire extra-atmosphère (AM0) et à la surface Terrestre (AM1.5)

Le spectre solaire s'étend de 280 à 3000 nm en longueurs d'onde. Il est divisé en trois domaines : l'ultraviolet (UV, 200-400 nm), le visible (VIS, 400-700 nm) et l'infra rouge (IR, 700-1000 000 nm). Ces rayonnements représentent respectivement 5 % (50 W.m^{-2}), 40 % (400 W.m^{-2}) et 55 % (550 W.m^{-2}) du rayonnement solaire reçu à la surface de la Terre.

1.2.3.2. Procédé photocatalytique solaire

Actuellement, les catalyseurs disponibles ne permettent d'exploiter que la part du rayonnement UV. Dans le cas de la photocatalyse solaire, seul le rayonnement UV et une partie du rayonnement visible sont utilisables. Le pénultième ne représente que 5 % du flux solaire total disponible reçu à la surface de la Terre dans les conditions d'ensoleillement les plus favorables. C'est une ressource disponible limitée et contraignante à utiliser. L'utilisation du rayonnement solaire fait partie de nombreuses applications et de grands axes de recherche dans différents domaines et notamment en photocatalyse pour traiter les eaux usées [Malato 2003; Plantard 2012; Janin 2013].

Au cours de leur étude, les auteurs ont mis en évidence la dégradation complète de molécules cibles, pyriméthanil et phénol à partir d'une quantité d'énergie solaire reçue respectivement de 8 kJ.L⁻¹ et 21 kJ.L⁻¹. Ce procédé a largement fait ses preuves dans l'élimination de pesticides sous irradiation artificielle [Evgenidou 2007; Arana 2008; Topkaya 2014]. Il promet des perspectives intéressantes en utilisant l'énergie solaire, notamment en termes de réductions de coût et de développement de nouveaux procédés propres et peu énergivores. Par contre, les efficacités photocatalytiques obtenues à partir des catalyseurs usuels sous rayonnement UV sont relativement faibles, et leurs rendements sont inférieurs à 1 % [Augugliaro 1995; Serpone 1997, 1999; Plantard 2011]. Par conséquent, il est primordial d'améliorer le rendement catalytique dans la gamme des UV, en limitant les taux de recombinaisons des charges photogénérées, afin de produire une quantité plus importante de radicaux pour une même quantité de photons UV [Linsebigler 1995; Romero 1999]. Un des enjeux majeurs est également de développer des catalyseurs innovants photosensibles sur un spectre plus large pour exploiter efficacement les photons dans le domaine du visible. L'enjeu est d'augmenter significativement les efficacités des catalyseurs [Daghrir 2013]. L'utilisation de la gamme visible, représentant près de 40 % de la ressource solaire, permet d'envisager des gains significatifs des performances photocatalytiques. Dans cette optique, un semi-conducteur dopé ou allié par un ou des éléments chimiques peut être envisagé pour élargir la gamme spectrale d'absorption vers le domaine du visible. Afin de répondre à la problématique de la pollution, en proposant des alternatives propres, l'utilisation de catalyseurs performants est donc nécessaire pour rendre les procédés photocatalytiques viables industriellement et respectueux de l'environnement.

1.3. Évaluation de la capacité photocatalytique

Les capacités de traitement par procédés photocatalytiques sont un enjeu primordial pour envisager une application industrielle par voie solaire. Pour définir les caractéristiques de ces procédés, il est nécessaire d'évaluer l'importance ainsi que le rôle des paramètres, mais également d'établir une loi cinétique spécifique au processus de dégradation ou de minéralisation de matières organiques.

1.3.1. Grandeurs clés

L'utilisation de l'énergie solaire en photocatalyse hétérogène dépend de plusieurs paramètres physiques jouant un rôle essentiel sur la vitesse de dégradation de polluants organiques, à savoir des conditions opératoires telles que la température, la concentration en catalyseur et sa mise en forme, des conditions expérimentales telles que la nature du rayonnement (densité de flux et plage spectrale) et les caractéristiques de la pollution telles que la concentration et la nature des polluants, et la densité de flux incident [Herrmann 1999]. De nombreuses études portent sur les conditions opératoires telles que le pH, la température et la concentration d'oxygène de la solution [Serpone 1996; Herrmann 1999; Zhang 2001; Malato 2009; Chong 2010]. On peut considérer que ces paramètres sont définis de manière à être optimaux et avoir une influence secondaire sur les vitesses de dégradations de polluants. Pour ces paramètres, les conditions opératoires utilisées par la suite, pour notre photoréacteur, sont directement extraites de la littérature [Herrmann 1999]. En revanche, les paramètres clés tels que la concentration et la mise en forme du catalyseur, le flux photonique incident et la concentration en polluant jouent un rôle important sur les cinétiques de dégradations. Ces paramètres sont développés ci-après.

1.3.1.1. Concentration en catalyseur et sa mise en forme

Le dimensionnement d'un procédé photocatalytique commence par le choix d'un catalyseur, soit supporté, soit en suspension. Le développement de catalyseurs supportés permet de s'affranchir du problème de séparation des particules lors du post-traitement, mais engendre une limitation du transfert de matière et de rayonnement au sein du milieu réactionnel [Goetz 2009; Plantard 2014]. Quant aux catalyseurs en suspension, ils apportent une distribution homogène des particules dans tout le réacteur. De plus, les particules de petite taille, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, développent une surface spécifique importante favorisant le transfert des polluants organiques vers les sites photocatalytiques.

1.3. Évaluation de la capacité photocatalytique

La vitesse de dégradation dépend de la concentration en catalyseur tant qu'elle n'atteint pas une valeur optimale de concentration. Cependant, au-delà de cette valeur, la vitesse de réaction se stabilise et devient indépendante de la concentration en catalyseur [Herrmann 1999; Parra 2002; Plantard 2011]. Ce palier correspond à une valeur optimale de concentration pour laquelle le catalyseur absorbe la totalité des photons incidents. Elle dépend principalement de l'épaisseur du trajet optique, des propriétés optiques et morphologiques des particules et de la nature du rayonnement incident [Assabane 2000; Herrmann 2005; Malato 2009].

Pour réaliser une étude de fonctionnement d'un procédé, il est donc nécessaire de définir une concentration optimale de catalyseur pour laquelle toute la lumière incidente est absorbée, selon la géométrie du photoréacteur. De nombreuses études ont été menées sur le sujet. Les concentrations ont été principalement définies par des mesures cinétiques pour déterminer la concentration optimale permettant d'obtenir les meilleures performances photocatalytiques [Herrmann 1999; 2000; 2005]. Récemment, une approche optique visant à décrire la quantité de catalyseur nécessaire pour capter la totalité du rayonnement a été étudiée [Correia 2011; Janin 2011; Plantard 2014]. Celle-ci s'appuie sur l'évaluation de l'atténuation du signal selon les propriétés du système : la nature du rayonnement UV, la concentration et les propriétés des catalyseurs. Le principe consiste à mesurer la transmittance de la lumière en fonction des caractéristiques et de la nature de chaque catalyseur. Elle permet d'établir une corrélation entre la concentration en catalyseur et la densité de flux absorbée par le système, c'est-à-dire disponible pour la photocatalyse. Cette approche permet de s'affranchir des problèmes liés à la cinétique, à savoir sa dépendance à la géométrie du réacteur et à la configuration des catalyseurs. Elle permet de transposer ces résultats à différentes géométries indépendamment des polluants et des applications visées. Cette méthode est utilisée pour des catalyseurs de formes variées, intégrées dans des photoréacteurs tubulaires ou plans : catalyseurs en suspensions [Correia 2011; Janin 2011; Kacem 2014] et catalyseurs supportés [Elatmani 2013; Kouamé 2013; Plantard 2014].

1.3.1.2. Flux photonique incident

La photocatalyse étant un procédé basé sur l'utilisation de la lumière, le flux photonique à l'origine de l'activation du photocatalyseur est l'un des paramètres clés influençant directement les vitesses de réaction.

À partir de la littérature, trois domaines de flux lumineux sont mis en évidence sur la **Figure 1.16**, présentés de façon générale par la relation définie à l'**Équation 1.11** :

$$r \propto \Phi^n \quad \text{Eq. 1.11}$$

Avec, r la vitesse de la réaction, Φ la densité de flux et n l'ordre de la réaction dont la valeur varie de 1 à 0. Herrmann montre qu'à faible densité de flux lumineux (Φ^1) la vitesse de réaction est directement proportionnelle au flux photonique incident [Herrmann 1995]. Dans ce cas, la production d'espèce radicalaire est d'ordre 1 par rapport à la densité de flux. Au-delà d'une certaine valeur du flux photonique, dépendante de la géométrie du réacteur et de la forme du catalyseur, la vitesse de réaction devient proportionnelle à $\Phi^{1/2}$ [Ollis 1991; Modestov 1998]. Cette transition est due à une surproduction d'espèces photogénérées par rapport aux réactions d'oxydoréduction de surface favorisant les phénomènes de recombinaisons des charges. Des résultats similaires ont également été confirmés par Zouaghi et al. et Lair et al. pour la dégradation de naphthalène, de monolinuron et linuron à partir de TiO_2 en suspension [Zouaghi 2007; Lair 2008].

Pour des densités de flux encore plus élevées, la vitesse de réaction devient indépendante de Φ : c'est l'ordre 0 ($r \propto \Phi^0$). Cette transition de $1/2$ à 0 dépend essentiellement du transfert de matière au sein de la réaction, la photoexcitation devient limitante [Matthews 1988; Chang 2000; Chong 2010]. Cela a été expliqué par une saturation du catalyseur, mais également par une recombinaison rapide des charges photogénérées vis-à-vis de l'oxydation du polluant. Malato et al. ont constaté le même phénomène en l'expliquant par l'absence d'accepteurs d'électrons ou de molécules organiques à proximité du catalyseur [Malato 2009]. Pour une utilisation optimale, le rendement du catalyseur devient important dans le cas où la vitesse de réaction est proportionnelle au flux photonique incident.

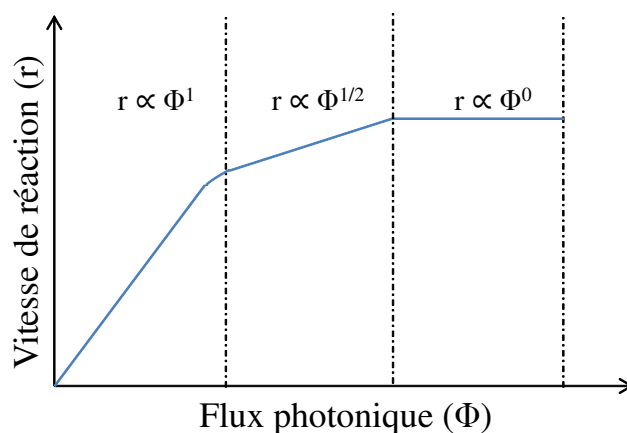


Figure 1.16 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation [Herrmann 1995]

1.3.1.3. Concentration en polluant

La concentration et la nature des polluants influent considérablement sur la vitesse de dégradation du polluant. Généralement, en présence d'une faible concentration en polluant, la vitesse de réaction est proportionnelle à cette concentration. C'est le régime cinétique défini par l'ordre 1 par rapport à la concentration. A contrario, pour une concentration plus élevée, la vitesse de réaction atteint un palier (ordre 0) jusqu'à devenir indépendante de la concentration (**Figure 1.17**). La présence de ce palier est due à une saturation du catalyseur en polluant couplée à la présence des sous-produits générés durant le processus photocatalytique. Ceci engendre une diminution de la vitesse de réaction due à une cinétique fortement limitée par le processus de photoexcitation.

Des travaux de recherche ont montré qu'une compétition entre les polluants initiaux et les sous-produits induit la limitation de l'efficacité du procédé photocatalytique. Cette limitation est d'autant plus accentuée que le catalyseur est saturé [Saqib 2003; Carp 2004]. L'effet de la concentration initiale en phénol, triphénylméthane, acid brown 14 et metobromuron sur la vitesse de réaction photocatalytique a été étudié par divers auteurs [Parra 2002; Sakthivel 2003; Saquib 2003; Pardeshi 2008]. Ces travaux concernent les catalyseurs TiO_2 et ZnO en suspension dans une solution. La vitesse de réaction du phénol atteint un palier pour une concentration de 75 ppm. Pour le metobromuron et l'acid brown 14, le palier se situe respectivement à $0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $5,10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

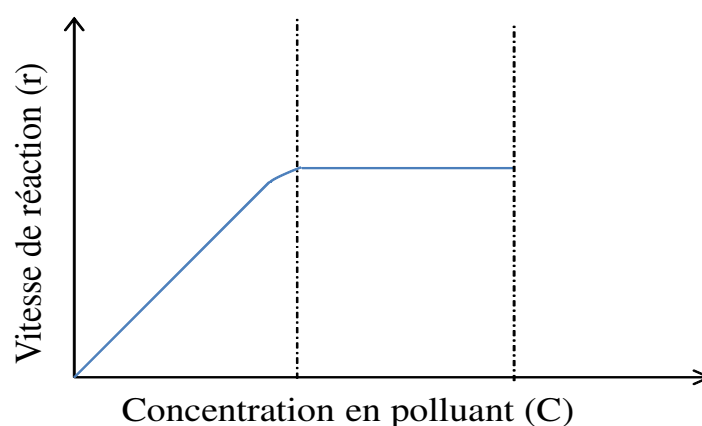


Figure 1.17 : Influence de la concentration en polluant sur la cinétique de dégradation [Herrmann 1995]

1.3.2. Modèle cinétique

Dans la littérature, diverses lois cinétiques sont généralement utilisées pour représenter l'évolution de la cinétique de dégradation d'une molécule photodégradée. Pour représenter les vitesses de dégradation de polluants, les cinétiques mises en jeu sont décrites à partir de relations mathématiques basées sur la chimie [Minero 1999] ou le rayonnement [Cassano 1995]. À ce jour, il n'existe pas de loi cinétique universelle permettant de représenter la vitesse de dégradation de polluants organiques dépendant du flux photonique et de la concentration en polluants. Au regard des études montrant que la densité de flux et la concentration ressortent comme des paramètres clés, la plupart de ces lois reposent sur la double dépendance de la vitesse de dégradation vis-à-vis de ces deux grandeurs [Cassano 1995; Emeline 2000; Correia 2011]. Cependant, des travaux ont été menés en vue de regrouper ces différentes lois cinétiques proposées, sous un même formalisme, qui généralise le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (**Équation 1.12**) [Correia 2011; 2011a; Plantard 2012]. De façon identique, ce modèle reprend la dépendance des deux paramètres clés : la concentration en polluants et le flux photonique par seulement 3 coefficients α , β et n [Correia 2011; 2011a; Plantard 2012], mais ne suppose pas systématiquement un ordre 1 vis-à-vis de la densité de flux de photons (I_{ph}). Cela a également été mis en évidence dans la littérature [Herrmann 1999; Zouaghi 2007; Malato 2009]. Dans ce cas, le coefficient α représente l'efficacité photocatalytique d'un catalyseur, et le paramètre β met en évidence un phénomène de saturation et de recombinaisons à la surface du catalyseur. Le dernier paramètre n est l'ordre de la réaction mettant en évidence l'influence ou non de la densité de flux photonique.

$$r = \frac{dC}{dt} = -\frac{k(I).C}{1 + \beta.C} = -\frac{\alpha \frac{S_{irr}}{V_T} . I_{ph}^n . C}{1 + \beta.C} \quad \text{Eq. 1.12}$$

Avec, r la vitesse de dégradation ($\text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$), C la concentration en polluant (mg.L^{-1}), $k(I)$ la constante de photodégradation (s^{-1}), α la constante énergétique de dégradation (L.J^{-1}), S_{irr} la surface irradiée du photoréacteur (m^2), V_T le volume total à traiter (L), $I_{ph}(t)$ la densité de flux de photons (W.m^{-2}), β la constante de saturation (L.mg^{-1}) et n l'ordre de la réaction par rapport au flux photonique (sans unité). Ce formalisme permet de décrire les processus photocatalytiques en tenant compte de la variation des grandeurs telles que la concentration et la densité de flux. Par exemple, lorsque les concentrations sont faibles, l'**Équation 1.12** traduit une cinétique de pseudo premier ordre en fonction de C avec une constante cinétique k directement proportionnelle au flux photonique ($\beta = 0$, $n = 1$) (cf. **chapitre 1, sous sous-section 1.3.1.2**).

1.3. Évaluation de la capacité photocatalytique

Lorsque la vitesse dépend du régime de densité de flux, une dépendance de la constante cinétique $k(I)$ en fonction du flux photonique selon une loi de puissance ($\beta = 0$, $0 < n < 1$) traduit un ordre différent de 1 vis-à-vis de la densité de flux.

Un modèle du type L-H permet également de représenter la double dépendance vis-à-vis de I_{ph} et C avec $\beta \neq 0$ et $0 < n < 1$. L'Équation 1.12 permet de représenter amplement les différentes lois cinétiques mises en évidence dans la littérature.

La loi cinétique linéaire est également utilisée pour décrire la vitesse de dégradation d'une molécule cible en fonction de la quantité d'énergie reçue à la surface du récepteur. Elle est représentée par l'Équation 1.13 [Janin 2011; Plantard 2012].

$$r = \frac{dC}{dt} = -\alpha \cdot \left(\frac{S_{irr}}{V_T} \right) \cdot I_{ph}(t) \cdot C = -\alpha \cdot Q \quad \text{Eq. 1.13}$$

Avec, r la vitesse de dégradation ($\text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) α la constante énergétique de dégradation (L.J^{-1}) S_{irr} et V_T sont la surface irradiée du photoréacteur (m^2) et le volume total à traiter (L), $I_{ph}(t)$ la densité de flux de photons (W.m^{-2}), C la concentration en polluants (mg.L^{-1}) et Q la quantité d'énergie reçue à la surface du réacteur (J.L^{-1}) à chaque instant t (s). Cette loi est basée sur l'hypothèse d'une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la densité de flux de photons sur une plage d'irradiation solaire. Cette hypothèse est validée sur les concentrations initiales. Par exemple, la vitesse de dégradation du pyriméthanil est proportionnelle à la densité de flux pour les catalyseurs P25 et Ahlstrom [Malato 2009; Correia 2011; Elatmani 2013]. D'après ces travaux, cette loi est principalement valable pour des concentrations optimales en catalyseur, une présence relativement faible de sous-produits et un catalyseur non saturé.

1.3.3. Efficacité photonique

Dans la littérature, les performances des procédés catalytiques sont principalement évaluées et décrites à partir des mesures de vitesse de dégradation du polluant [Herrmann 1995, 2005; Emeline 2000]. Ces cinétiques expérimentales sont directement influencées par le flux photonique à l'origine du processus de photodégradation de polluant (cf. chapitre 1, sous-section 1.2.2 et 1.3.1). Pour décrire de manière plus fine le processus catalytique et en particulier identifier les étapes limitantes, de nombreux travaux visent à décrire le rendement photocatalytique du procédé. Il est important de définir l'efficacité des catalyseurs pour les comparer en termes de performances catalytiques.

Pour éviter toute confusion avec les rendements quantiques utilisés en photochimie dans la littérature, Serpone introduit le terme d'efficacité photocatalytique ζ pour définir et comparer les capacités photocatalytiques du catalyseur intégré dans le photoréacteur [Serpone 1993, 1997]. Dans l'**Équation 1.14**, le terme d'efficacité définit le nombre de molécules réactives transformées ou produites divisé par le nombre de photons incidents absorbés par le photocatalyseur [Serpone 1997; 1999; Correia 2011; Plantard 2011; 2014].

$$\xi = \frac{r}{\Phi} = \frac{\frac{dC}{dt}}{\frac{dN}{dt}} = \frac{N_A \cdot V \cdot \Delta C(t)}{S \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{1}{E_\lambda} \int_0^t I_{ph}(t) dt} \quad \text{Eq. 1.14}$$

Avec, r la vitesse de photodégradation ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$), Φ le flux photonique ($\text{mol de photons.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$), N le nombre de photons (mol.L^{-1}), N_A le nombre d'Avogadro ($6,0221.10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V le volume du photoréacteur (L), ΔC la différence de concentration initiale et finale en polluant (mol.L^{-1}), S_{irr} la surface irradiée du photoréacteur (m^2), E_λ l'énergie d'un photon à une longueur d'onde (J) et I_{ph} la densité de flux de photons mesurée à la surface du photoréacteur (W.m^{-2}). Les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 définissent le domaine spectral d'irradiation appliquée à un catalyseur en suspension dans le photoréacteur. Cette approche permet d'évaluer l'efficacité du catalyseur en fonctionnement dans un photoréacteur (**Équation 1.14**). Elle permet de rendre compte des performances de catalyseurs selon le domaine spectral (UV, visible par exemple) en maîtrisant parfaitement les conditions d'irradiation et les photons disponibles pour le processus photocatalytique. Cette démarche, adoptée dans ce manuscrit, permet ainsi de comparer les catalyseurs sous des conditions maîtrisées afin d'identifier clairement le rôle de ces catalyseurs.

1.4. Photocatalyseurs

Les photocatalyseurs ont la propriété d'absorber l'énergie lumineuse supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique) pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce mécanisme sert pour de multiples applications telles que les cellules photovoltaïques, la catalyse chimique, le traitement de surface et de désinfectant. Il existe une grande variété de photocatalyseurs solubles ou non dans un milieu réactionnel (**Tableau 1.3**) pouvant être adaptés à la photocatalyse hétérogène. Le choix d'un photocatalyseur dépend de sa non-toxicité, de sa stabilité et surtout de sa gamme spectrale d'absorption, c'est-à-dire celle correspondant aux photons disponibles pour la photoexcitation et donc potentiellement pour le processus photocatalytique. Le choix du photocatalyseur résulte donc du domaine de longueur d'onde capable d'initier ce processus.

Semi-conducteur	E_g (eV)	λ_{max} (nm)
TiO ₂	3,2	388
SnO ₂	3,9	318
ZnO	2,8	443
ZnS	3,7	336
WO ₃	2,8	443
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540

Tableau 1.3 : Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques [Malato 2009]

De nombreux semi-conducteurs tels que ZnO, TiO₂, CdS et ZnS, possédant des gaps optiques différents, ont été les plus étudiés pour des applications de photocatalyse. Toutefois, très peu sont disponibles à des fins de dépollutions du fait de leur instabilité chimique (ZnS) et de leur toxicité au niveau du rejet d'ions toxiques (CdS). On remarque que la plupart de ces catalyseurs ne sont photosensibles qu'au rayonnement ultraviolet ou proche visible. Ce domaine spectral ne représente que 5 à 7 % du flux solaire total reçu à la surface de la Terre (**cf. chapitre 1, sous sous-section 1.2.3.1**), soit une densité de flux maximale disponible pour le processus catalytique de 50 W.m⁻². Parmi ces semi-conducteurs, le dioxyde de titane est actuellement le plus utilisé en photocatalyse de par son rendement quantique élevé dans le domaine des UV, ses propriétés cristallographiques et surfaciques, sa non-toxicité, son abondance, mais aussi son faible coût de production [Correia 2011]. En revanche, l'énergie de la bande interdite du TiO₂, sous sa forme majoritairement anatase, permet seulement d'être activée par des photons d'énergie supérieure à 3,2 eV correspondant à une longueur d'onde de 388 nm [Banerjee 2014]. Cet inconvénient, limitant le domaine spectral d'absorption au rayonnement UV, pose un problème majeur d'utilisation du rayonnement solaire dans les applications photocatalytiques. L'utilisation du rayonnement visible offre des gains importants du rendement catalytique en supposant une utilisation efficace des photons. Des études de dégradations photocatalytiques solaires réalisées sur la molécule cible en présence de catalyseur TiO₂ commercial montrent que 50 minutes sont nécessaires pour la minéralisation totale du pyriméthanyl par photocatalyse avec une concentration initiale de 20 mg.L⁻¹, alors qu'avec le catalyseur ZnO seulement 20 minutes sont requises pour dissiper 50 % de la concentration initiale en pyriméthanyl [Navarro 2009; Carbajo 2016].

Au domaine spectral non adapté, s'ajoute le taux de recombinaison élevé des charges photogénérées par le TiO_2 impliquant également un rendement relativement faible de l'ordre de 0,2 % à 3 % [Waldner 2003; Daghrir 2013].

En raison des résultats concluants dans le domaine du solaire à l'échelle laboratoire, le ZnO, à ce jour, n'a pas cessé de susciter l'intérêt des industriels à cause de ses propriétés remarquables. Néanmoins, il reste moins étudié dans la littérature que le catalyseur TiO_2 [Slama 2011].

1.4.1. Généralités sur l'oxyde de zinc

Bien que l'oxyde de zinc présente des propriétés similaires au TiO_2 , il a un potentiel intéressant dans le domaine du visible. L'oxyde de zinc ZnO, est un matériau non toxique et abondant sur Terre à l'état naturel (**Figure 1.18.a** et **b**). Les réserves mondiales actuelles en matière première (minerais de zinc) pour produire l'oxyde de zinc sont estimées à 250 Mt et une production mondiale d'environ 14 Mt/an [ILZSG 2015]. Ces réserves servent également à produire, à partir de divers procédés, d'autres composés à base de zinc tels que le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, le phosphure de zinc ou le stéarate de zinc. Cependant, l'oxyde de zinc peut être synthétisé de manière industrielle (**Figure 1.18.c**).



Figure 1.18 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel

1.4.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

1.4.2.1. Propriétés structurales

Le ZnO est un semi-conducteur binaire du groupe II-VI. La **Figure 1.19** présente les trois types de structure cristalline dans lesquelles cristallise ce matériau : la structure B1 cubique de type rocksalt, la B3 cubique de type zinc blende et la B4 hexagonale de type wurtzite. La structure wurtzite est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante, tandis que la structure cubique zinc blende est observée lors d'une croissance par épitaxie du ZnO. Quant à la structure de type rocksalt (NaCl), elle apparaît à des pressions très élevées.

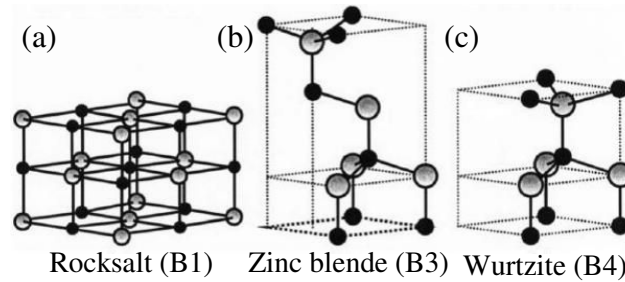


Figure 1.19 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite [Özgür 2005]

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la structure hexagonale de type wurtzite appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$ (**Figure 1.20**). Dans cette structure, les atomes d'oxygène O^{2-} sont positionnés suivant un réseau de type hexagonal compact et les atomes de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques avec un arrangement identique aux atomes O^{2-} . Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre [Ralph 1963]. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalent sp^3 .

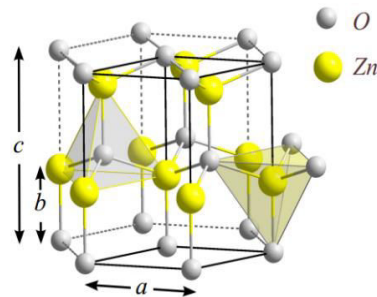


Figure 1.20 : Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO

Les paramètres de maille de la structure cristalline du ZnO sont donnés dans le **Tableau 1.4**, ainsi que sa masse volumique ρ .

a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	ρ (g.cm ⁻³)
3,2495	3,2495	5,2069	1,602	5,605

Tableau 1.4 : Paramètres cristallographiques de ZnO [Heller 1950; Lide 1992]

Le ZnO présente une forte orientation cristallographique suivant l'axe (002) dépendant souvent de la technique d'élaboration. Cette orientation peut être ajustée à partir de la variation de la concentration du dopant et/ou de la température d'élaboration [Reeber 1970; Kong 2009; Kumari 2015].

1.4.2.2. Propriétés optoélectriques

Au cours de ces dernières années, la structure électronique de bande d'énergie de l'oxyde de zinc a fait l'objet de différentes études en utilisant des approches théoriques et expérimentales [Özgül 2005; Preston 2008]. Les résultats obtenus par Preston et al. montrent sur la **Figure 1.21** qu'au point Γ ou $k = 0$, au minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et au maximum absolu d'énergie de la bande de valence, le ZnO est un semi-conducteur à gap direct de l'ordre de 3,37 eV à la température ambiante. Cette valeur d'énergie de gap optique correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 370 nm. La structure électronique de bande d'énergie du ZnO comporte une bande de valence composée essentiellement d'états 2p de l'oxygène et d'une bande de conduction constituée d'états 4s de zinc.

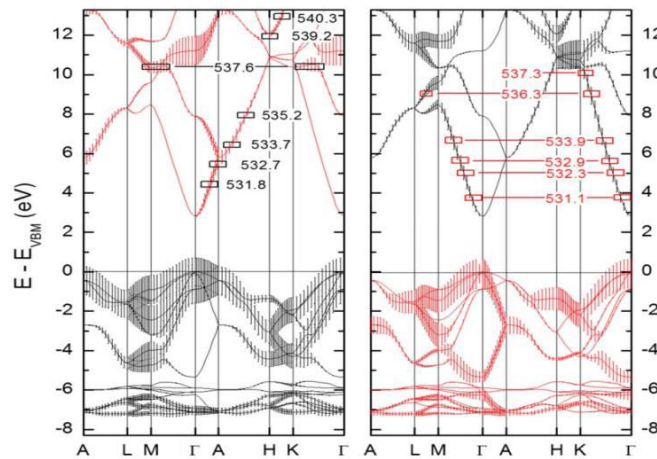


Figure 1.21 : Structure électronique de bande d'énergie du semi-conducteur ZnO calculée par hybridDFT [Preston 2008]

Dans cette configuration, une excitation électronique élémentaire du ZnO transfère un électron de sa bande de valence à sa bande de conduction en créant un vide de charge dans la bande de valence. L'électron promu dans la bande de conduction et le trou créé dans la bande de valence sont liés entre eux par des forces Coulombiennes au sein de la structure cristalline et forment une seule quasi-particule appelée exciton. L'énergie de liaison de l'exciton du ZnO est particulièrement élevée, estimée à 60 meV pour le premier exciton et à 15 meV pour le second [Özgül 2005]. Cette pénultième est bien supérieure à l'énergie de l'agitation thermique à température ambiante d'environ 20 meV. Cela implique que l'exciton créé ne sera pas annihilé thermiquement. Une autre propriété importante du ZnO est sa transmittance élevée comprise entre 80 % et 90 % dans le domaine du visible au proche infrarouge [Tang 1998].

Ces propriétés optoélectroniques peuvent être directement influencées par l'existence de défauts intrinsèques ou extrinsèques dans le semi-conducteur, tels que des atomes interstitiels, des lacunes, des dislocations ou des molécules adsorbées à la surface. Ils sont mesurés par diverses méthodes, dont la résonance paramagnétique électronique (**cf. chapitre 2, sous-section 2.2.7**).

1.4.2.3. Propriétés chimiques et catalytiques

Le ZnO possède des propriétés chimiques intéressantes en particulier celle d'absorption de surface. Une des applications possibles concerne le piégeage et la captation chimique de gaz (H_2S , CO_2 , O_3 , H_2 et CH_4) ou d'humidité [Mortezaali 2014; Kornushchenko 2016; Rocha 2016]. Le ZnO possède également des propriétés catalytiques très prometteuses dues à l'efficacité du processus d'oxydoréduction. Les poudres en suspension dans l'eau jouent un rôle essentiel de catalyseur photochimique pour les réactions d'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants...) [Byrappa 2006; Kansal 2007; Navarro 2009], ou encore l'oxydation des phénols [Markham 1954; Khodja 2001; Lathasree 2004]. Le catalyseur ZnO apparaît comme une alternative intéressante au TiO_2 , utilisé pour la dégradation de matières organiques sous rayonnement solaire, en raison d'une similitude des mécanismes de photodégradation et des propriétés optiques [Dindar 2001]. Différents travaux ont reporté que le ZnO est plus efficace que le TiO_2 dans la décoloration photocatalytique sous rayonnement UV du réactif bleu 19 [Lizama 2002], pour photodégrader le 2-phenylphenol [Khodja 2001] et le phénol sous rayonnement solaire [Dindar 2001]. Ce catalyseur, comme la plupart des semi-conducteurs, a plusieurs faiblesses telles que le taux de recombinaison rapide des électrons-trous photogénérés et une efficacité photocatalytique faible sous rayonnement solaire. Pour s'affranchir de cette faible efficacité, des recherches intensives sont menées en élargissant la gamme spectrale d'absorption du matériau vers le visible et recueillir ainsi un plus grand nombre de photons [Sakthivel 2003; Baruah 2008; Rehman 2009; Daghrir 2013; Banerjee 2014; Hamilton 2014]. Cet élargissement peut être réalisé en adaptant les propriétés morphologiques de volume ou de surface telles que la taille des grains et leurs formes. Une autre solution envisagée, la plus traitée dans la littérature, consiste à doper le ZnO avec des éléments chimiques (atomes étrangers) en vue d'élargir la gamme spectrale d'irradiation. L'insertion d'éléments chimiques en faible pourcentage provoque un réarrangement des niveaux des bandes d'énergie et diminue l'énergie de gap optique [Nakamura 2004; Banerjee 2014; Ibhaddon 2014].

Dans la littérature, il en ressort que le dopage du ZnO par des métaux de transition : Ag [Georgekutty 2008], Fe [Yu 2009], Co [Xiao 2007], Cu [Kanade 2007], Cr [Wu 2011], Mn [Ullah 2008], V [Slama 2011] et Ru [Bloh 2012], des métaux pauvres : Sn [Sun 2011], des terres rares : Ce [Karunakaran 2010], Sm [Sin 2013] et Ta [Kong 2009] et des métaux alcalins : K [Benhebal 2014], Li [Ganesh 2012] et Na [Kim 2013] augmente l'activité photocatalytique sous rayonnement du visible. L'incorporation des métaux dans la matrice du ZnO décale la bande d'absorption dans la région visible. Ce décalage est dû à la présence des métaux ou des ions métalliques dans la matrice ZnO créant des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du matériau [Kisch 2002; Yu 2009; Pelaez 2012; Ibadon 2014].

Dans certains cas, ces métaux dopés agissent également comme accepteur d'électrons-trous conduisant à une augmentation de la durée de vie des porteurs de charges et diminuant ainsi les taux de recombinaisons [Jackson 2009]. Par exemple, Xiao et al. montrent que le ZnO dopé à base de Co présente une capacité de minéralisation de 100 % en 300 minutes, supérieure à celle du ZnO de 10 % en 300 minutes. A contrario, le dopage avec certains métaux de transition augmente les recombinaisons des charges dans les matériaux entraînant un effet négatif sur l'activité photocatalytique [Di Paola 2001]. Sun et al. quant à eux ont étudié l'efficacité du ZnO dopé Sn synthétisé par micro-ondes sur la dégradation du bleu de méthylène sous rayonnement solaire. Ils constatent que la minéralisation complète du bleu de méthylène est obtenue au bout de 6 heures d'irradiation avec le ZnO dopé Sn, alors que 10 heures sont nécessaires avec le ZnO non dopé [Sun 2011]. La dégradation photocatalytique du phénol sous rayonnement visible est altérée par le Sm contenu dans le catalyseur $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$ synthétisé par la méthode solvothermale [Sin 2013]. De plus, l'activité photocatalytique avec le $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$ (89,5 % en 480 minutes) est supérieure à celle du ZnO non dopé (71,2 % en 480 minutes). Benhebal et al. ont démontré l'effet du ZnO dopé avec des métaux alcalins, synthétisé par la méthode sol-gel, sur la dégradation du 4-nitrophénol [Benhebal 2014]. Il en ressort que le dopage avec des métaux alcalins donne des réponses photocatalytiques sous rayonnement visible plus élevées, et plus particulièrement avec le ZnO dopé Li où le taux de dégradation du 4-nitrophénol est de 97 % après 7 heures d'irradiation. Le dopage du ZnO avec des non-métaux tels le carbone (C), l'azote (N), le soufre (S) et l'iode (I) conduit également à la création de niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite entraînant un décalage de la bande d'absorption du ZnO vers la région visible [Cheng 2003; Patil 2010; Barka-Bouaifel 2011; Haibo 2013; Hamilton 2014].

Les résultats montrent que l'incorporation des non-métaux dans la matrice du ZnO améliore l'activité photocatalytique sous lumière visible. Cho et al. ont montré que le dopage du ZnO au carbone décale l'absorption de la lumière vers des longueurs d'onde plus élevées et donc une dégradation sous rayonnement visible de l'orange II avéré 6 fois supérieure à celle du ZnO non dopé [Cho 2010].

Comme tous les catalyseurs, l'efficacité du ZnO dans un système dépend essentiellement de sa méthode de synthèse, de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, de sa nature chimique et du dopage du ZnO (lacunes électroniques, défauts interstitiels, atomes en position interstitielle...) [Bond 1987; Saravanan 2013]. Ces nombreuses propriétés physico-chimiques en font un matériau particulièrement intéressant dans le domaine photocatalytique pour dégrader des polluants organiques. Dans le cadre de ce travail, il est donc essentiel de définir parfaitement les conditions de synthèse et de mise en forme du catalyseur afin d'identifier les leviers sur lesquels il faut agir pour améliorer ses performances.

1.4.3. Comparaison ZnO et TiO₂ : catalyseurs de référence

Le semi-conducteur est au cœur du processus de photocatalyse. De nombreuses recherches sont effectuées sur des semi-conducteurs comme par exemple TiO₂ et ZnO, non toxiques et produits industriellement à grande échelle [Herrmann 1999; Poulios 1999; Mohapatra 2014]. Le TiO₂ est à l'heure actuelle le catalyseur le plus efficace dans ce domaine grâce à sa forte activité photocatalytique sous irradiation UV. Le ZnO possède une bande interdite similaire à celle du TiO₂. Il fait l'objet de recherches intensives en raison de ses propriétés remarquables favorisant le déroulement de phénomènes photo-induits. Daneshvar et al. confirment que le ZnO est une alternative au TiO₂ pour le traitement de l'eau étant donné que son mécanisme de photodégradation est similaire à celui du TiO₂ [Daneshvar 2007]. Sakthivel et al. ont étudié la capacité d'absorption du TiO₂ et du ZnO sous rayonnement solaire. Les résultats montrent que l'absorbance du ZnO est plus élevée que celle du TiO₂. Il ressort également que le ZnO permet d'abattre 100 % en acid brown 14 en 110 minutes, alors que le TiO₂ ne le réduit que de 80 % [Sakthivel 2003]. Pardeshi et al. démontrent également que l'utilisation du catalyseur ZnO en photocatalyse solaire obtient une minéralisation totale de 25 ppm de phénol en 8 heures [Pardeshi 2008]. Dindar et al. ont reporté que 40 % de la dégradation de phénol par photocatalyse solaire a été obtenue avec le catalyseur ZnO en 90 minutes [Dindar 2001].

Aujourd'hui, il n'existe pas de catalyseur universel pouvant s'adapter à tous les types d'applications. Chaque catalyseur possède son domaine d'application ou plusieurs domaines et doit être choisi principalement selon les critères suivant : sa structure cristallographique et morphologique (taille, forme...), ses propriétés optoélectriques (énergie de gap optique, dopage, défauts intrinsèques...) et sa nature chimique. Ces critères peuvent être modulés selon la méthode et les conditions d'élaboration.

1.4.4. Applications de nanoparticules de ZnO

Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde de zinc a suscité des efforts de recherche intensifs pour ses propriétés uniques et utiles dans divers domaines d'applications (*Figure 1.22.a et b*). Historiquement, le ZnO a été utilisé, d'abord pour son effet piézoélectrique en tant que transducteur dans les récepteurs de radio sans fil dans les années 1920, avant de subir un essor considérable dans les années 1970 dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peinture, crèmes solaires...). Depuis les années 2000, la plus grande partie de la production mondiale de l'oxyde de zinc, synthétisé en poudre nanométrique, est utilisée dans l'industrie du caoutchouc et du pneumatique (57 % du marché) comme catalyseur dans le procédé de vulcanisation, les produits chimiques, les peintures pour sa protection contre les UV, l'agriculture, la céramique et les cellules solaires photovoltaïques en tant que fenêtre optique (oxyde transparent conducteur : OTC) [Brown 1957; Dransfield 2000; Valeur 2010; Prasad 2012; Djessas 2014]. Les propriétés catalytiques du ZnO suscitent aussi un grand intérêt depuis ces dernières années notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau. Dès lors, le ZnO constitue l'un des matériaux fonctionnels les plus prometteurs en raison des progrès techniques réalisés en matière de synthèse, de ses propriétés intrinsèques (catalytiques, optoélectroniques et électriques) et de ses diverses morphologies. Parmi ses divers domaines d'applications, seul le domaine de la photocatalyse est développé dans la suite de cette étude.

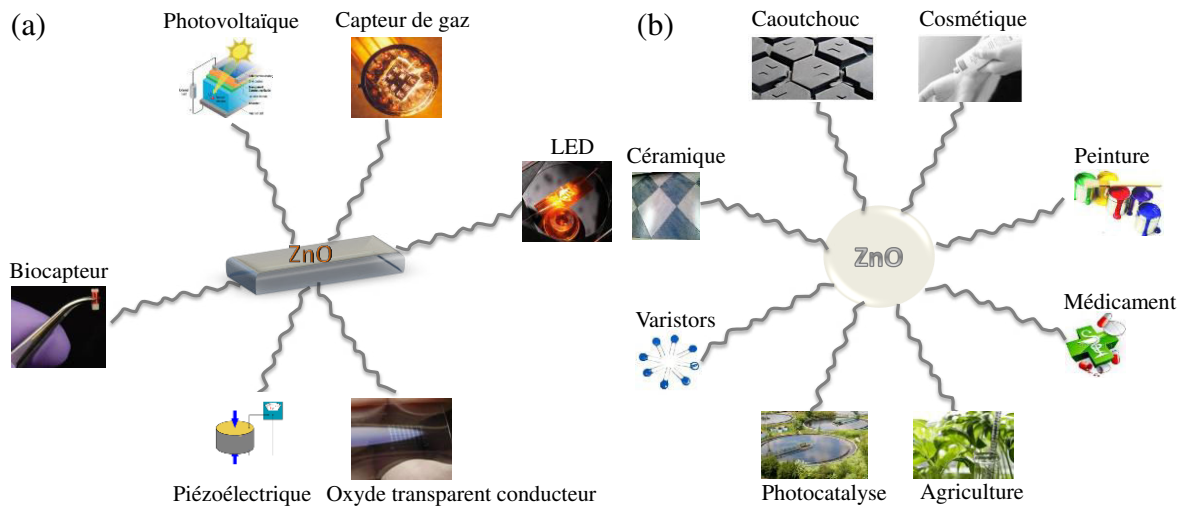


Figure 1.22 : Schématisation d'une couche mince (a) et d'une nanoparticule (b) de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses

1.5. Moyens d'élaboration

1.5.1. Généralités sur les méthodes d'élaboration

Dans la littérature, il existe de nombreuses techniques permettant d'élaborer des nanoparticules d'oxyde de zinc dopé et/ou allié. Plusieurs paramètres doivent être maîtrisés, à savoir la taille, la structure cristalline et la forme, pour obtenir des nanoparticules conformes. Aujourd'hui, les nanoparticules s'obtiennent selon deux grandes approches. La première approche est la « Top-Down » ou « voie descendante », issue de la microélectronique. Elle transforme un matériau massif en petites particules de taille nanométrique. Les nanoparticules sont miniaturisées par réduction de taille de métaux ou d'oxyde métallique. Par exemple, la mécanosynthèse [Janot 2002; Canler 2004; Ouzaout 2008] et la lithographie [Buckmaster 2005; Shen 2006; Asoh 2007]. La seconde approche est le « Bottom-up » ou « voie ascendante », issue des laboratoires et des nanosciences. Elle utilise des processus physico-chimiques à l'échelle atomique ou moléculaire afin d'obtenir des nanostructures simples ou élaborées en grande quantité. Ces nanomatériaux sont construits atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage et le positionnement d'atomes, de molécules ou de particules permettent la fabrication de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. En voie ascendante, les procédés d'élaboration de nanoparticules d'oxyde métallique dopé et/ou allié sont basés sur des voies de transformation physique ou chimique (**Figure 1.23**).

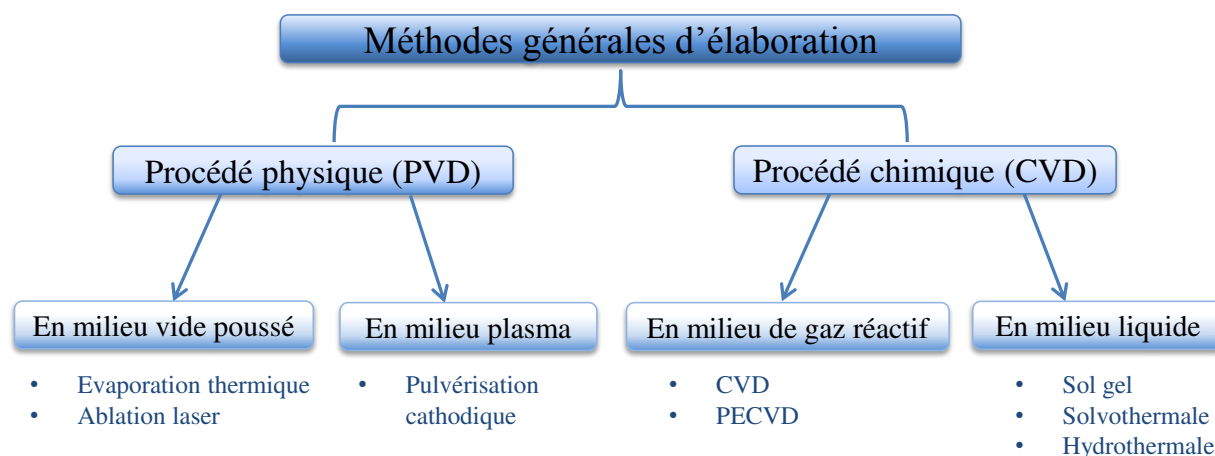


Figure 1.23 : Principaux procédés d'élaboration avec l'approche « Bottom-up »

1.5.1.1. Méthodes physiques

Le principe d'élaboration des nanoparticules par voie physique est réalisé le plus souvent à partir d'une phase vapeur. L'extraction de la vapeur saturée est effectuée lors de la mise sous fusion ou sous bombardement ionique d'une surface d'un matériau appelé cible suivie d'une croissance des particules et pour certaines techniques d'une condensation des espèces. Les vapeurs saturées peuvent croître de manière homogène dans la phase gazeuse ou hétérogène au contact de la surface. Les méthodes généralement utilisées pour élaborer des nanoparticules de ZnO allié et/ou dopé par voie physique sont les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD).

Le dépôt physique en phase vapeur est un ensemble de méthodes de dépôts de films minces dont fait partie l'évaporation thermique [Livage 2000], la pulvérisation cathodique (angl., Sputtering) [Gautron 2013] et l'ablation laser [Zeng 2005]. L'évaporation thermique consiste à évaporer une cible à l'aide d'un système chauffant sous gaz inerte (**Figure 1.24.a**). Le dépôt par pulvérisation cathodique est obtenu par bombardement ionique d'une cible polarisée à l'aide d'un plasma (**Figure 1.24.b**). L'ablation laser utilise un faisceau laser UV impulsionnel pour venir éjecter de la cible des particules de haute énergie cinétique sous forme de plume plasma (**Figure 1.24.c**). Ces procédés de dépôts réalisés sous vide recouvrent la surface d'un substrat par des atomes ou des molécules arrachées. Ces atomes ou molécules viennent adhérer à la surface soient par un milieu passif (vide ou atmosphère) ou soient par un milieu actif (plasma, gaz réactif) pour ensuite croître de façon homogène.

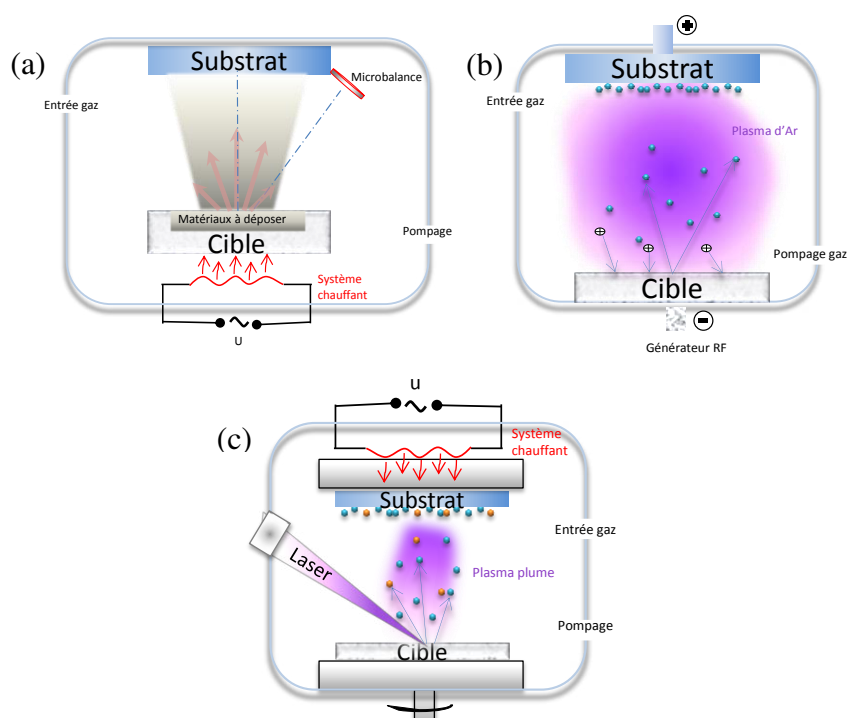


Figure 1.24 : Principe de dépôt par évaporation thermique (a), pulvérisation cathodique (b) et ablation laser (c)

Les méthodes physiques offrent une grande variété de matrices hôtes (chimisorption) et la possibilité de contrôler facilement l'épaisseur, la composition et l'environnement local des nanoparticules, indépendamment de la matrice [Mattox 2001; Savale 2016]. Cependant, elles nécessitent un appareillage lourd et ne permettent, la plupart du temps, que la synthèse de matériaux sous forme de films minces [Gomez 2013]. Suivant les procédés de dépôts, une multitude de films minces peuvent être déposés sur des substrats en maîtrisant leurs microstructures. Les travaux antérieurs menés dans le laboratoire PROMES-CNRS par l'équipe PPCM (Photovoltaïque, Plasmas, Couches Minces) ont clairement mis en évidence que les élaborations par voie physique forment des films minces nanostructurés d'oxydes métalliques dopés et/ou alliés, mais pas des nanoparticules [Ayadi 2011; Djessas 2014].

1.5.1.2. Méthodes chimiques

Les méthodes par voie chimique permettent de réaliser un film solide sur un substrat à partir de précurseurs gazeux par succession de réactions ou de nanoparticules dans un milieu liquide à l'aide de solution aqueuse ou organique. Les techniques de fabrication couramment utilisées sont basées sur les réactions en phase vapeur (Chemical Vapeur Deposition, CVD) et les réactions en milieu liquide : la méthode solvothermale, hydrothermale et sol-gel.

Les méthodes de chimie douce telles que la voie solvothermale, hydrothermale et sol-gel constituent une succession de réactions entre un ou plusieurs précurseurs (soluble ou insoluble) en présence de solvants aqueux ou non aqueux dans un système fermé. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de ces synthèses de matériaux sont généralement une hydrolyse suivie d'une condensation et d'une thermolyse. Les particules obtenues peuvent être séparées du solvant soit par décantation, soit par séchage. Selon les conditions expérimentales (pression, température, nature du solvant et des précurseurs), les nanoparticules peuvent être de tailles, de formes et de compositions chimiques différentes. Ces conditions permettent également le contrôle précis de la cristallinité des nanoparticules [Adschiri 2000; Aymonier 2006].

La synthèse de nanoparticules par voie solvothermale se déroule en présence de solvants aqueux tels que la triméthylamine ou le diméthylformamide à une température supérieure à leur température d'ébullition (**Figure 1.25.a**). Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont séparées du solvant par décantation et appartiennent soit à la famille des chalcopyrites par exemple le CIS ou le CIGS, soit à celle des chalcogénures comme le ZnS, SnS et In₂S₃ [Ben Marai 2015; Mendil 2016]. Les synthèses réalisées par voie solvothermale assurent un meilleur contrôle de la morphologie, de la cristallinité et de la monodispersité des nanoparticules que par la voie hydrothermale [Vauriot 2012].

La synthèse de nanoparticules par voie hydrothermale a lieu quant à elle dans un solvant, de l'eau à une température supérieure à 100 °C et à des pressions supérieures à 1 atm (**Figure 1.25.b**) [Rabenau 1985]. Les nanoparticules sont également obtenues par décantation. Cette méthode de synthèse s'appuie sur l'utilisation de solutions aqueuses pour dissoudre, à haute température et à haute pression, des substances (oxydes ou sulfures) pratiquement insolubles dans des conditions normales. Ainsi, la synthèse de certains matériaux inaccessible par des voies conventionnelles est réalisable par la méthode hydrothermale. En effet, cette dernière a comme avantage de ne pas supprimer les interactions faibles telles que les liaisons hydrogène ou Van Der Waals. Ces liaisons sont incorporées dans l'assemblage des précurseurs moléculaires afin de jouer un rôle essentiel lors de la formation du réseau.

Cette dernière méthode a été récemment développée, tant en chimie du solide qu'en sciences des matériaux pour élaborer des nanoparticules appartenant à la famille des chalcopyrites ou des chalcogénures [Li 2004], des nanotubes [Sun 2006], des matériaux hybrides inorganiques et organiques [Chiang 2005] et des couches minces [Brochier 1972].

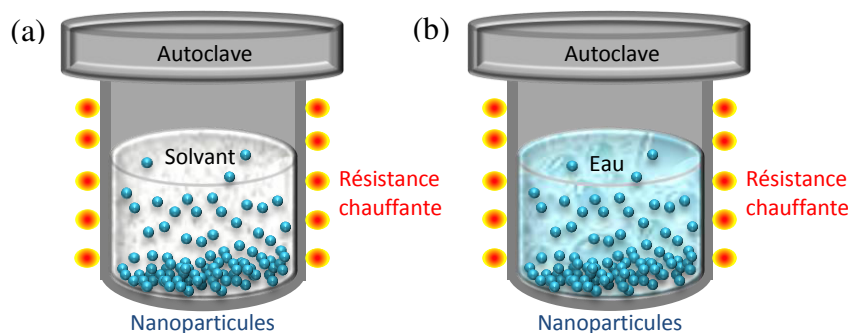


Figure 1.25 : Synthèse de nanoparticules par la méthode solvothermale (a) et hydrothermale (b)

Contrairement aux méthodes physiques, ces méthodes chimiques sont utilisées pour l'obtention de dispersions nanométriques dans des matrices et sont simples à mettre en œuvre. En particulier, elles sont à la base d'une grande partie de la production de nanomatériaux pour l'optique, pour l'électronique, mais encore dans d'autres domaines d'applications. L'état de l'art sur les méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques, et plus particulièrement le ZnO allié et/ou dopé, met en évidence l'utilisation des méthodes chimiques pour leurs élaborations. Les méthodes chimiques employées, très sophistiquées, nécessitent bien souvent des étapes post-traitement.

La synthèse par voie hydro/solvothermale se caractérise généralement par des réactions dans un système fermé pendant des temps relativement longs (2 jours) et sans contrôle précis de la pression. Généralement, les méthodes chimiques de types sol-gel mettent en jeu des étapes de recuit entraînant la coalescence des cristallites et améliorant la cristallinité des nanoparticules. Les travaux antérieurs menés par El Mir et al. ont clairement mis en évidence l'utilisation de la méthode sol-gel pour la synthèse de nanoparticules de ZnO allié et/ou dopé [El Mir 2007]. De même, Rezapour et al. ont montré l'influence des méthodes de synthèse sol-gel et solvothermale du ZnO sur la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant divers solvants. Les résultats obtenus montrent que le ZnO synthétisé par voie sol-gel à partir d'éthanol présente une minéralisation complète du phénol au bout de 3 heures 30 d'irradiation UV au lieu de 8 heures avec le ZnO synthétisé par voie solvothermale [Rezapour 2011]. Cette différence est attribuée à la morphologie des nanoparticules obtenues. Les travaux réalisés par Chen et al. constatent également l'effet de la morphologie du ZnO synthétisé par différentes méthodes sur l'efficacité de dégradation du méthyl orange irradié sous rayonnement UV [Chen 2011]. Dans cette étude, la synthèse de nanoparticules, à base de ZnO, sera réalisée par un procédé sol-gel [Moisan 2006]. La partie suivante est entièrement consacrée au développement de cette méthode de synthèse.

1.5.2. Élaboration par procédé sol-gel

1.5.2.1. Généralités sur le sol-gel

Le terme sol-gel (solution gélification) a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen en 1845 [Ebelmen 1845] en mettant en évidence la formation d'un verre solide à partir de l'acide silicique exposé à l'air humide. Il a fallu attendre une centaine d'années pour voir la première utilisation industrielle du procédé sol-gel par la firme allemande Shott-Glaswerke. Le premier brevet a été déposé en 1939 par cette même société pour un procédé de dépôt sol-gel par méthode de trempage (dip-coating) de SiO₂ destiné à la fabrication de rétroviseur [Livage 2000]. Dans les années 60, ce procédé a été utilisé dans d'autres domaines pour l'élaboration de catalyseurs TiO₂ et SnO₂, pour des revêtements de surfaces destinées à une application en optique, pour les dépôts en couches minces et pour l'enrobage de fibres de verre [Brinker 1988]. Aujourd'hui, à partir du procédé sol-gel, il est possible de synthétiser des matériaux de différentes formes, d'une grande pureté pour des domaines d'applications variés tels que l'optique [Artemyev 2001; Tawara 2002], l'électronique [Bányai 1993], le cosmétique, le biomédical et la catalyse. Quelques exemples peuvent être cités : des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique, des détecteurs infrarouges dans l'électronique, des revêtements antireflets dans l'automobile, des poudres composites pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou dans le biomédicale et des absorbants UV incorporés dans des crèmes solaires et des lotions pour des applications cosmétiques.

1.5.2.2. Principe sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique dite de « chimie douce » à basse température, inférieure à celles des méthodes conventionnelles le plus souvent modérée, proche de l'ambiante. Ce procédé d'élaboration de matériaux permet la synthèse de verres, de céramiques, de composés hybrides organo-minéraux, de matériaux originaux et de photocatalyseurs en poudre à partir de précurseurs en solution. Généralement, le procédé sol-gel est utilisé pour élaborer des oxydes métalliques. L'élaboration de ces matériaux à partir de cette technique correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » (suspension de particules colloïdales de 1 à 1000 nm au sein d'un liquide) vers un état colloïdal appelé « gel ». Le sol est la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel métallique dans un solvant organique (alcool : éthanol, méthanol...) [Brinker 1990].

Le passage du « sol » au « gel » est une succession de trois étapes de fabrication. La réaction débute par une hydrolyse (action de l'eau) conduisant à la formation de groupes M-OH (M : métal). Cette réaction est suivie d'une polycondensation permettant la formation d'un réseau covalent de liaisons M-O-M tridimensionnel (liaisons de Van Der Waals). Ces deux réactions aboutissent à la gélification, c'est-à-dire au passage du sol au gel à température ambiante, d'où le terme de « chimie douce ». Ce gel peut avoir un caractère rigide, comme le gel de silice ou un caractère élastique comme la gélatine.

La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement des matériaux de grande pureté et homogène avec des mises en forme diversifiées, à savoir des poudres, des fibres ou des couches minces.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel suivant la nature des précurseurs (organique, inorganique) et des solvants :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures, halogénures...) dissous dans une solution aqueuse. Cette méthode peu coûteuse est rarement utilisée, car elle est difficilement contrôlable. Elle reste privilégiée pour l'obtention de matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques, d'acétates ou de carboxylates dans des solutions organiques. Cette méthode très onéreuse permet de contrôler facilement la granulométrie.

Indépendamment de la synthèse et suivant l'application, les gels doivent être séchés par la suite pour évacuer les solvants. Ce séchage peut être effectué en conditions atmosphériques ou supercritiques (cf. **chapitre 1, sous-section 1.5.3**) afin d'obtenir des xérogels ou des aérogels respectivement (*Figure 1.26*).

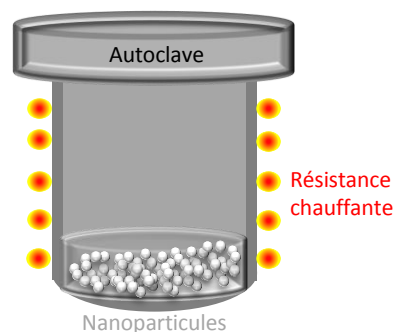
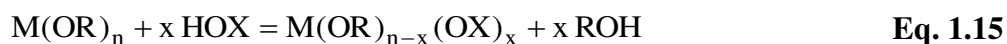


Figure 1.26 : Synthèse de nanoparticules par la méthode sol-gel

1.5.2.3. Mécanismes réactionnels

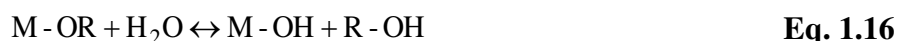
Les réactions mises en jeu pour l'élaboration du réseau inorganique du précurseur alcoxyde sont l'hydrolyse et la condensation, présentées dans l'**Équation 1.15** [Sanchez 1988].



Les différentes étapes de transformations de l'oxyde à partir d'alcoxyde métallique de formule $M(OR)_n$, où M désigne un atome métallique ou un métalloïde de valence n et R une chaîne alkyle sont présentées dans la suite de cette étude.

Réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde (cas où X = H)

Pour que les alcoxydes se condensent à température ambiante, l'hydrolyse des groupements OR est une étape d'activation nécessaire afin de générer des groupements hydroxyles OH. La réaction d'hydrolyse est représentée par l'**Équation 1.16**.



Cette réaction débute lors d'un ajout d'eau ou d'alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (1) sur l'atome M avec le transfert de proton (2) et enfin le départ du groupe partant (3) comme indiqué sur la **Figure 1.27**.

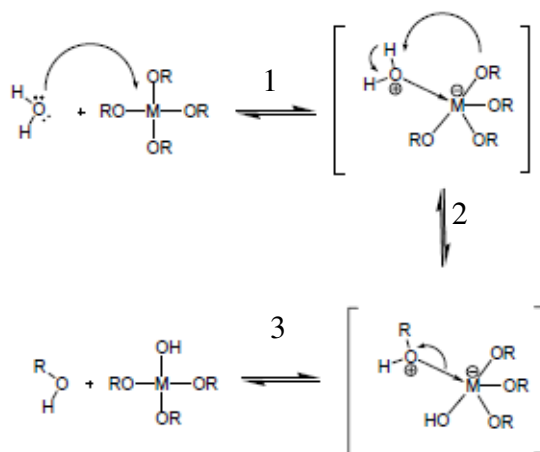
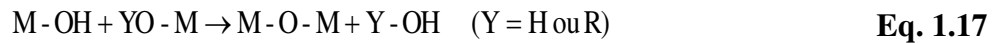


Figure 1.27 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

La réaction s'effectue en l'absence de catalyseur acide ou basique. Les combinaisons entre le catalyseur acide ou basique et les grandeurs chimiques (concentration, pH...) permettent de contrôler les réactions de formations du réseau inorganique voire même d'influencer la vitesse de réaction [Brinker 1988; Livage 1988; Sanchez 1988].

Réaction de condensation (cas où X = M)

La condensation a lieu seulement après l'hydrolyse au moins partielle et/ou totale. Les réactions de condensation vont former un pont « métalloxane » (métal-oxygène-métal : M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal (**Équation 1.17**). Deux mécanismes réactionnels sont possibles et entrent en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation.

Alcoxolation

Les mécanismes d'alcoxolation se produisent entre deux alcoxydes métalliques lorsque l'un des deux est partiellement hydrolysé. Ils conduisent à une condensation par formation d'une liaison M-O-M et d'un alcool. Le mécanisme réactionnel d'alcoxolation est semblable à celui de l'hydrolyse (**Figure 1.28**).

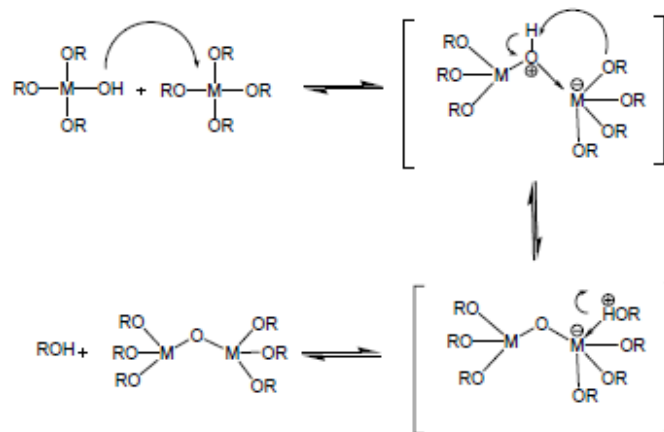


Figure 1.28 : Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes $M(OR)_n$

Oxolation

Le mécanisme d'oxolation se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés. Après leur réaction, ce mécanisme conduit à la formation d'une liaison métalloxane et d'une molécule d'eau (**Figure 1.29**).

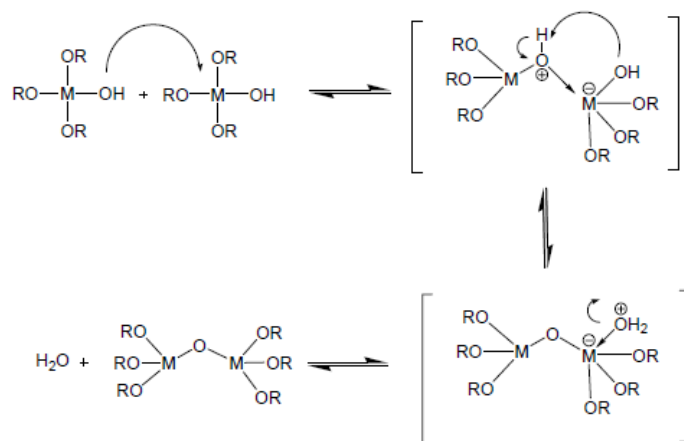


Figure 1.29 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes $M(OR)_n$

Comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance. Au cours de l'avancement des deux réactions, des amas polymériques dont la taille croît avec le temps sont créés. Lorsque leur taille atteint la dimension du contenant réactionnel, la phase de transition sol-gel est généralement obtenue. À partir de cet instant, l'amas polymérique continue de grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque ces deux réactions sont terminées, toutes les liaisons sont réalisées, un gel est formé.

1.5.2.4. Cas du ZnO

D'un intérêt majeur, le procédé sol-gel est couramment utilisé pour la synthèse de catalyseur à base de ZnO. De nombreuses recherches sont conduites sur la synthèse du ZnO afin d'obtenir des gels massifs ou des couches minces (**cf. chapitre 1, sous-section 1.5.3**). Pour la synthèse du ZnO, un large éventail de précurseurs est utilisé tels que le nitrate de zinc, le chlorure de zinc, l'acétylacétonate de zinc et l'acétate de zinc ou les alcoxydes de zinc ou le peroxyde de zinc. Le choix entre un sel métallique et un alcoxyde est généralement défini par la nature du matériau envisagé. Plusieurs protocoles de synthèse sont rapportés pour l'élaboration de nanoparticules par voie sol-gel. Ils sont différents selon les applications visées. Omri et al. ont introduit un sol d'acétate de zinc dihydraté et de méthanol dans un autoclave à 250 °C pendant 5 heures 30 [Omri 2016]. Les aérogels obtenus dans les conditions supercritiques sont recuits à quatre températures différentes pendant 2 heures. Leurs tailles nanométriques sont comprises entre 38 et 54 nm. Les températures de recuit entre 300 °C et 500 °C présentent des effets concluants sur les propriétés optiques et électriques du ZnO en vue de potentielles applications dans les dispositifs électroniques.

Rani et al. ont également préparé un sol à partir d'acétate de zinc dihydraté et de méthanol en ajoutant de l'hydroxyde de sodium [Rani 2008]. Les nanoparticules de ZnO obtenues, de tailles d'environ 14 nm, ont été utilisées pour élaborer des électrodes transparentes dans la fabrication de cellules photovoltaïques à colorant. Elles améliorent le rendement de conversion photovoltaïque de 0,45 % à 1,11 %. Djessas et al. ont étudié les nanopoudres de ZnO dopé indium synthétisées par voie sol-gel pour la réalisation d'un OTC en film mince [Djessas 2014]. Un aérogel nanocristallin de ZnO dopé In est préparé en dissolvant de l'acétate de zinc dihydraté dans du méthanol. À cette solution est rajouté du chlorure d'indium. Les nanoparticules sont ensuite déposées en film mince à partir d'un procédé de pulvérisation cathodique rf-magnétron sur un substrat de silicium pour contribuer à la fabrication d'une cellule photovoltaïque. La cellule réalisée a un rendement de conversion de 6 %.

Le ZnO synthétisé par sol-gel est également utilisé dans les applications de traitement de l'eau. Hayat et al. synthétisent le ZnO par voie sol-gel grâce à une solution de nitrate de zinc et d'alcool polyvinylique dissout dans l'eau [Hayat 2011]. Les poudres nanométriques de ZnO obtenues, recuites à différentes températures, montrent une augmentation de la taille des cristallites lorsque la température de recuit augmente. Cette augmentation engendre un effet négatif sur la dégradation photocatalytique du phénol sous irradiation UV. Il en ressort que le ZnO synthétisé et recuit à 500 °C présente un taux de dégradation photocatalytique de 100 % en 30 minutes alors que le ZnO commercial ne dégrade que 50 % en 60 minutes. Prabha et al. synthétisent également des nanoparticules de ZnO par le procédé sol-gel pour photodégrader du phénol [Prabha 2014]. La synthèse de ces nanoparticules a été réalisée en mélangeant de l'acétate de zinc dihydraté, de l'éthanol et de l'acide oxalique dihydraté. Les études de dégradation photocatalytique sous rayonnement UV réalisées sur le phénol en présence de ces nanoparticules de ZnO, recuites à 500 °C, et de TiO₂, montrent que 60 et 70 minutes sont respectivement nécessaires pour une minéralisation totale.

Tous ces protocoles de synthèse sol-gel sont difficilement comparables. Notons que généralement pour la synthèse de nanoparticules de ZnO l'acétate de zinc est retenu comme précurseur ainsi que l'éthanol en tant que solvant. Cette voie polymérique est un procédé relativement simple, peu coûteux, permettant, via le contrôle des paramètres de préparation (température, concentration, nature, pH et solvant), d'obtenir des matériaux de propriétés contrôlées (**cf. chapitre 1, sous sous-section 1.5.2.5**). Pour cette raison, le sol-gel est un procédé idoine en vue de synthétiser les nanoparticules dopées à base de ZnO.

1.5.2.5. Facteurs réactionnels

De nombreux paramètres sont à prendre en considération lors de la synthèse de matériau. Ces différents paramètres influencent le déroulement des réactions chimiques précédemment détaillées et modifient la structure finale et par conséquent les propriétés du matériau. Certaines caractéristiques peuvent également être modifiées lors des étapes de dépôt, séchages et recuit du matériau.

Température

La température intervient tout au long de la réaction chimique jusqu'à l'obtention des nanoparticules ou d'un matériau.

La température influe sur les vitesses de réaction lors de l'hydrolyse et de la condensation. Plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides et donc les temps de gélification courts [Twej 2009; Gao 2010].

Nature et concentration du précurseur

Le choix du précurseur est également important. Il impose la composition chimique du réseau (oxyde de zinc, oxyde de titane...) et influence significativement les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ce choix se fait en fonction du matériau à élaborer et de la réactivité du précurseur. L'augmentation de la concentration en précurseur favorise les réactions de condensation et diminue le temps de gélification [Milea 2011]. A contrario, une diminution de la concentration accroît l'espace entre les groupements réactifs diminuant ainsi leur probabilité de rencontre et retardant la réaction. Dans la littérature, il a été montré que la vitesse d'hydrolyse décroît lorsque la taille des substituants augmente pour les alcoxydes de silicium et de titane [Yoldas 1986; Sanchez 1999].

pH/Catalyseurs

Le pH joue un rôle important dans les mécanismes réactionnels. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont généralement contrôlées par le pH de la solution. Dans le cas de catalyse acide, la cinétique d'hydrolyse est accélérée et celle de la condensation commençant généralement après l'hydrolyse est ralentie [De Lange 1995; Liu 1998; Milea 2011]. Le pH acide favorise la croissance du réseau et conduit à une voie de synthèse plus rapide avec un gel polymérique (formation de fibres longitudinale) obtenu après gélification (**Figure 1.30**). En catalyse basique, la condensation est plus rapide que l'hydrolyse.

Un pH basique entraîne la condensation entre les espèces fortement condensées (amas de particules) et conduit à la formation d'un gel colloïdale (**Figure 1.30**) [Milea 2011]. Dans ce cas, la taille des pores est contrôlable contrairement au cas de la catalyse acide. La catalyse agit directement sur la forme et également sur la porosité du matériau final.

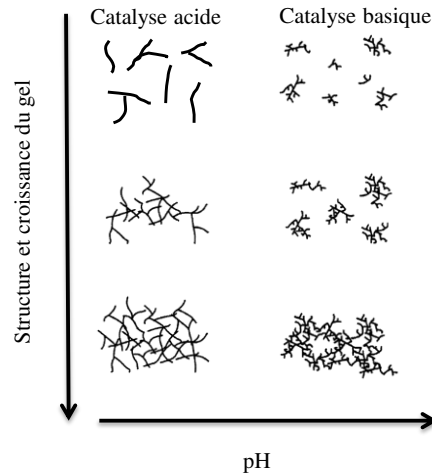


Figure 1.30 : Influence du pH suivant le type de catalyse sur la structure et la croissance d'un gel

Solvant

Le solvant permet de solubiliser les alcoxydes non miscibles dans l'eau. Cependant, la faible présence d'eau dans ce dernier peut éventuellement jouer le rôle de catalyseur. Le choix du solvant est donc important afin d'éviter d'éventuelles réactions entre différents composants susceptibles de modifier la vitesse de réaction. Cette influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules a été étudiée par Artaki et al. et classées en trois catégories (**Tableau 1.5**) [Artaki 1986]. La première catégorie regroupe les solvants protiques et polaires. Un solvant protique est un solvant susceptible de donner un proton. La deuxième catégorie rassemble les solvants aprotiques et polaires. Un solvant aprotique est un solvant ne donnant pas de proton. En catalyse basique, ces solvants sont les plus appropriés. La troisième catégorie est celle des solvants aprotiques et apolaires. Ces solvants ne participent pas aux réactions et sont considérés comme inertes vis-à-vis du procédé sol-gel. Selon Artaki et al., la morphologie des réseaux créés est différente suivant le solvant. Si le solvant est polaire, les structures sont linéaires, tandis que si le solvant est apolaire les structures sont denses et sphériques. L'effet du solvant sur le ZnO a été reporté dans la littérature par Kanade et al. en mettant en évidence une augmentation de la taille des particules et un changement de morphologie en passant par un solvant organique (éthylène glycol et méthanol) vers un solvant aqueux (eau) [Kanade 2006].

Cela a également été démontré par Zhang et al. en concluant que le solvant organique, par exemple l'éthanol ou l'heptane, non seulement contrôle la morphologie de surface du ZnO, mais également joue un rôle essentiel sur les propriétés électriques et optoélectroniques [Zhang 2002]. De plus, il a été mis en évidence l'influence du méthanol, de l'éthanol et du 2-méthoxyéthanol sur le temps de réaction nécessaire à la précipitation du ZnO [Hosono 2004]. Le temps de réaction favorable est obtenu avec le méthanol (12 heures). Ceci est dû à une meilleure solubilité de l'acétate de zinc dans le méthanol.

Solvants protiques polaires	Solvants aprotiques polaires	Solvants aprotiques apolaires
Méthanol	Acétone	Dioxane
Éthanol	Acétonitrile	Benzène
Eau	Diméthylformamide	Hexane

Tableau 1.5 : Classification des solvants

Pour conclure, le choix du solvant dans les synthèses de nanoparticules est un facteur clé pour l'obtention de nanoparticules de haute qualité. Pour cela, il faut choisir un solvant adapté au procédé de séchage envisagé.

1.5.3. Mise en forme par procédé sol-gel : Les voies de séchage

Le procédé sol-gel permet d'obtenir à basse température des matériaux de qualité, homogènes en compositions et de grande pureté. Néanmoins, les deux voies de synthèses conduisent à des mises en forme très diversifiées. À partir d'une même solution, suivant le mode de séchage du gel utilisé, le matériau final peut prendre différentes formes, à savoir des matériaux massifs (monolithes de verre ou de céramique), des poudres, des aérogels (séchage supercritique), des fibres, des composites, des gels poreux, des membranes ou des couches minces (**Figure 1.31**).

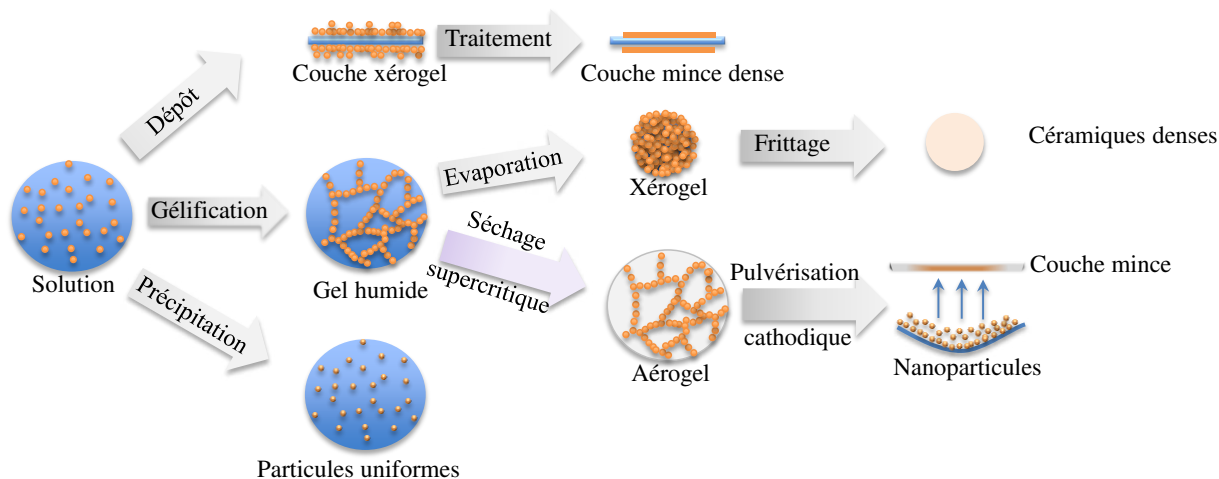


Figure 1.31 : Diversité des matériaux sol-gel et leurs mises en forme

La mise en forme du gel est importante suivant l'application désirée. Le procédé de séchage nécessite que l'alcool, ou l'eau, piégé dans la structure du gel humide puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Une fois gélifié, le matériau subit le séchage des gels. Ce dernier peut entraîner un rétrécissement de volume dû aux forces capillaires dans les pores.

1.5.3.1. Séchage par évaporation

La méthode de séchage dite classique est réalisée par une simple évaporation du solvant en atmosphère contrôlée (pression atmosphérique à température ambiante ou sous étuve à température inférieure à celle d'ébullition du solvant). Lors de l'évaporation du solvant, les tensions capillaires résultant de la présence d'une interface liquide-vapeur à la paroi des pores génèrent des contraintes (**Figure 1.32**) [Artaki 1986; Scherer 1987; Brinker 1990]. Dans ces conditions, le gel obtenu subit une densification du réseau solide qui à son tour subit des contraintes mécaniques importantes (fissurations). Ces contraintes capillaires peuvent être réduites en utilisant soit des tensioactifs, soit un vieillissement plus long du gel pour augmenter la résistance du réseau à la fissuration [Shoup 1976; Zarzycki 1982; Hench 1986]. Les matériaux secs obtenus avec cette méthode de séchage à pression atmosphérique sont des xérogels. Cette méthode entraîne une réduction de volume allant de 5 à 10 %. Elle permet d'obtenir des matériaux dont la porosité peut atteindre 50 % et avec une surface spécifique importante, comprise entre 350 et 1000 m².g⁻¹ [Buckley 1992].

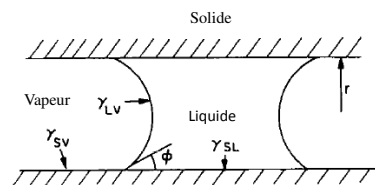


Figure 1.32 : Illustration schématique en coupe transversale du liquide dans les pores de rayon cylindrique r : γ_{SV} , γ_{LV} et γ_{SL} sont les énergies interfaciales solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide respectivement [Scherer 1986]

1.5.3.2. Séchage par sublimation

Le but du séchage par sublimation ou lyophilisation est d'éviter des forces capillaires trop importantes lors de l'évacuation du solvant. Cette méthode convient seulement pour des solutions contenant principalement de l'eau et peu d'alcool. Le principe de ce séchage consiste à contourner le point triple du solvant en respectant le cheminement 1-2-3 (**Figure 1.33**). Le liquide est solidifié par abaissement de la température puis sublimé par diminution de la pression afin d'obtenir un matériau sec appelé le cryogel. La sublimation est une phase longue en raison des très faibles pressions de vapeur utilisées à basse température [Deshpande 1992].

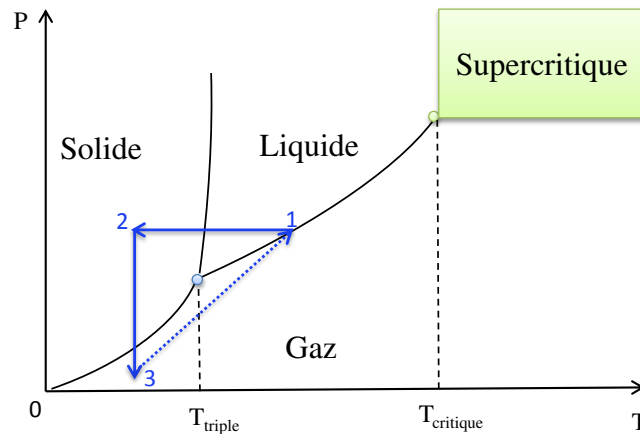


Figure 1.33 : Diagramme pression température et chemins suivis pour le séchage du solvant par sublimation

1.5.3.3. Séchage supercritique

Dans les années 30, Kistler a développé le séchage en conditions supercritique afin d'annuler les pressions capillaires [Kistler 1932]. Il permet d'élaborer des aérogels. Les réactions se produisent dans un autoclave sous des conditions de température et pression parfaitement contrôlées. L'idée consiste simplement à amener le gel au-delà du point critique (T_c , P_c) du solvant en augmentant la température. Cette dernière suscite un accroissement de la pression. Ensuite, cette pression est rapidement abaissée jusqu'à l'évaporation du solvant (chemin 1-2-3, **Figure 1.34**). Le solvant est dans un état supercritique, c'est-à-dire un état intermédiaire entre le liquide et le gaz. Ces propriétés correspondent à une masse volumique élevée (liquides), un fort coefficient de diffusivité (liquides-gaz) et une faible viscosité (gaz).

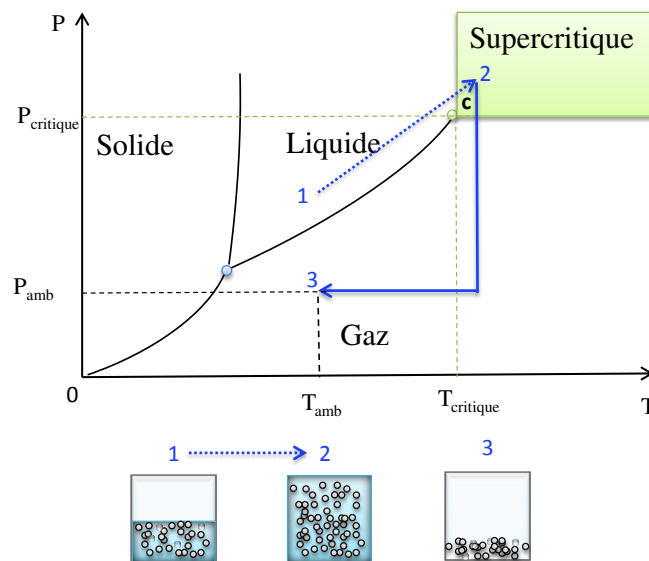


Figure 1.34 : Diagramme pression température et chemins suivis pour l'évacuation de solvants dans les conditions supercritiques

Les conditions supercritiques permettent de s'affranchir des contraintes capillaires et peuvent engendrer des modifications structurales. Cette méthode de séchage n'entraîne aucune modification du volume du matériau. Ainsi, les aérogels obtenus sont extrêmement poreux avec une porosité supérieure à 90 % voire dans certains cas 99 % et des tailles de pores comprises entre 1 et 100 nm [Aymonier 2006]. Cependant, tous les solvants ne peuvent être utilisés. Pour ce processus, seuls les solvants organiques sont essentiellement employés. Des alcools comme le méthanol et l'éthanol sont utilisés. Ces solvants présentent des conditions critiques élevées (**Tableau 1.6**) [Zeng 2005].

Solvant	T _c (°C)	P _c (bar)
Méthanol (CH ₄ O)	240,0	79,5
Isopropanol (C ₃ H ₈ O)	235,6	53,7
Acétone (C ₃ H ₆ O)	235,0	47,6
Éthanol (C ₂ H ₆ O)	243,1	63,9

Tableau 1.6 : Paramètres critiques, températures (T_c) et pressions (P_c), de liquides organiques utilisés pour effectuer un séchage supercritique

Dans le cas de cette étude, pour l'élaboration des nanoparticules d'aérogels de ZnO et ZnO dopé et/ou allié, ce protocole de séchage supercritique a été employé. Le solvant retenu est un mélange éthanol/méthanol. Le protocole détaillé de synthèse est développé dans le **chapitre 2**.

1.5.3.4. Recuit thermique des nanoparticules

Le recuit thermique s'effectue après le séchage des matériaux. C'est une opération qui consiste à traiter thermiquement à haute température (entre 300 °C et 500 °C) les poudres d'aérogels obtenues. Il élimine toutes traces de fonction organique (méthanol, éthanol) et de vapeur d'eau. Ce recuit thermique sert surtout à améliorer la cristallinité du matériau élaborée [Omri 2016]. Au cours du traitement thermique, les nanoparticules s'agglomèrent entre elles et augmentent en taille.

Conclusion

Ce premier chapitre situe le cadre dans lequel s'inscrit cette étude et les enjeux majeurs d'un point de vue sanitaire, environnemental et écologique. L'utilisation intensive des réserves d'eau pour divers usages tels que domestiques, industrielles et agricoles augmente la contamination de l'eau par des polluants et altère sa qualité. Malgré les normes européennes, les procédés d'assainissement classique ne proposent aucune solution de traitement efficace contre les polluants dits biorécalcitrants répondant aux exigences de développement durable. Ce constat amène forcément à l'intégration de procédés complémentaires en aval des procédés de traitement classiques.

Il ressort de cette étude le potentiel de la photocatalyse hétérogène appartenant aux procédés d'oxydations avancées pour dépolluer l'eau usée de ces micropolluants persistants. La photocatalyse hétérogène assure une dégradation non sélective des polluants par la production de radicaux très réactifs. C'est un atout majeur à comparer avec d'autres procédés dont les performances sont limitées face à cette grande diversité de polluants émergents. Un second atout additionnel à cette technologie est l'utilisation de la ressource solaire ouvrant la possibilité d'envisager un procédé durable à faible coût et viable industriellement.

La photocatalyse hétérogène solaire passe inévitablement par une compréhension approfondie du principe de la photoexcitation et de la production de radicaux liée au mécanisme de fonctionnement de ce procédé. On retiendra que les différentes recombinaisons générées à la surface ou en volume du catalyseur ZnO sont néfastes dans le domaine de la photocatalyse. Il en résulte que le dopage du ZnO avec des éléments chimiques inhibe les recombinaisons des charges et augmente ainsi l'efficacité photocatalytique dans le domaine de l'UV. Outre ces recombinaisons, il a été démontré dans la littérature que le dopage du ZnO peut également être envisagé en vue d'acquérir des gains importants des performances photocatalytiques dans le domaine du solaire. Cependant, ce procédé par voie solaire nécessite l'utilisation de catalyseurs performants. Il est également limité par la dépendance de paramètres liés essentiellement aux vitesses de dégradations de polluants.

Concernant ces grandeurs clés, il ressort que la concentration en catalyseur et sa mise en forme, le flux photonique incident et la concentration en polluant influencent considérablement les vitesses de dégradation de polluants organiques. En effet, ces paramètres sont essentiels au développement de modèles mathématiques visant à évaluer le potentiel du procédé photocatalytique à minéraliser des polluants organiques.

Dans l'optique d'évaluer et de comparer les efficacités photocatalytiques de divers catalyseurs, un modèle mathématique dépendant de la concentration en polluant et du flux photonique est mis en place. Ce modèle s'appuie sur des travaux issus de la littérature afin de dimensionner les photoréacteurs dans des conditions d'irradiation artificielles contrôlées en vue de simuler la dégradation de polluants et de valider le modèle. Un autre modèle est également nécessaire pour réaliser cette étude afin de définir et de comparer les efficacités photocatalytiques des catalyseurs suivant les domaines spectraux étudiés. Pour cela, la maîtrise des conditions d'irradiation et des photons disponibles mis en jeu dans le processus photocatalytique est indispensable.

En photocatalyse, le TiO_2 est le matériau le plus utilisé. Il est considéré actuellement comme le catalyseur de référence. Une attention particulière est également portée sur le catalyseur ZnO du point de vue de ces propriétés optiques et du mécanisme de photodégradation similaire à celui du TiO_2 . De plus, sous rayonnement solaire, les résultats photocatalytiques obtenus à partir du ZnO sont supérieurs à ceux obtenus avec le TiO_2 . Cependant, la faiblesse de ce catalyseur telles que les recombinaisons rapides des charges et la faible efficacité sous rayonnement solaire entraîne des rendements peu compétitifs. La solution envisagée consiste à doper ou allier le ZnO avec des éléments chimiques choisis afin d'élargir la gamme spectrale d'absorption vers le visible pour recueillir un plus grand nombre de photons incidents.

Après avoir décrit les principales méthodes physiques et chimiques utilisées dans la littérature pour élaborer les catalyseurs de ZnO dopés, il ressort que le procédé sol-gel est la méthode la plus appropriée pour synthétiser des nanoparticules à base de ZnO . Ce procédé offre non seulement la possibilité de contrôler précisément la cristallinité, la taille et la forme des nanoparticules à partir des facteurs réactionnels, mais également la mise en forme par les voies de séchages. En particulier, le séchage supercritique conduisant à la synthèse des nanoparticules d'aérogels de ZnO et ZnO dopé et/ou allié.

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

Introduction

Le travail bibliographique réalisé au **chapitre 1** a permis d'identifier et de sélectionner d'une part les matériaux potentiels destinés à des applications photocatalytiques et d'autre part, les procédés associés à leur élaboration. Parmi les catalyseurs répertoriés, les nanopoudres à base de ZnO feront essentiellement l'objet de notre étude. Pour cela, il est nécessaire de mettre en place et de maîtriser les protocoles expérimentaux pour les synthétiser et définir leurs efficacités photocatalytiques dans différents domaines spectraux (UV, visible et solaire). Comme la plupart des catalyseurs fonctionnent dans le domaine de l'UV, un réel travail d'optimisation s'impose dans le domaine du visible et du solaire pour définir leurs meilleures conditions d'élaboration et de photodégradation.

Ainsi, ce deuxième chapitre traite de la méthode de synthèse de nanocatalyseurs d'oxyde de zinc (ZnO) dopés ou alliés et l'ensemble des techniques et moyens de caractérisations mis au point et employés pour la réalisation de cette étude.

La première partie de ce chapitre met en œuvre le protocole de synthèse sol-gel utilisé pour élaborer les nanocatalyseurs d'aérogels à base de ZnO et leurs conditions d'élaboration.

La seconde partie présente les principes de fonctionnement des différentes techniques d'analyse mises à notre disposition. Ces dernières permettent d'effectuer les caractérisations nécessaires à la détermination des propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés. L'objectif final est de trouver une corrélation entre l'évolution de leurs propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques et leurs conditions d'élaboration, mais également d'évaluer l'influence de leurs propriétés sur les performances photocatalytiques.

2.1. Synthèse de nanocatalyseurs

2.1.1. Méthode de synthèse de matériaux photocatalytiques

Divers procédés d'élaboration de matériaux photocatalytiques telle que la voie hydrothermale, la voie sol-gel et les réactions de thermolyse ont été rapportés dans la littérature [Byrappa 2006; Hayat 2011; Morales-Flores 2011]. Dans le cas de cette étude, le procédé sol-gel a été sélectionné en vue de synthétiser les nanocatalyseurs essentiellement à base de ZnO. Ce choix se justifie par ses avantages déjà évoqués dans le **chapitre 1**.

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

2.1.1.1. Sol-gel

Parmi les différentes méthodes connues pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est parfaitement adapté à l'élaboration de nanocatalyseurs, sous forme de poudres nanométriques. Ces dernières développent une surface spécifique importante de captation du rayonnement incident et obtiennent des performances photocatalytiques élevées.

Dans cette optique, l'obtention de l'aérogel de ZnO est la première étape en vue de le synthétiser (cf. **chapitre 1 sous-section 1.5.2**). Elle consiste en la préparation d'une solution à partir de précurseurs moléculaires (le sol). Des liaisons de chaînes polymériques s'établissent suivant divers mécanismes réactionnels pour former un réseau tridimensionnel d'oxyde de zinc (le gel). Un traitement thermique, sous des conditions de séchage supercritiques, est appliqué au gel afin d'obtenir des nanoparticules nommées également aérogel très dense. Ces différentes étapes sont schématisées sur la **Figure 2.1**.

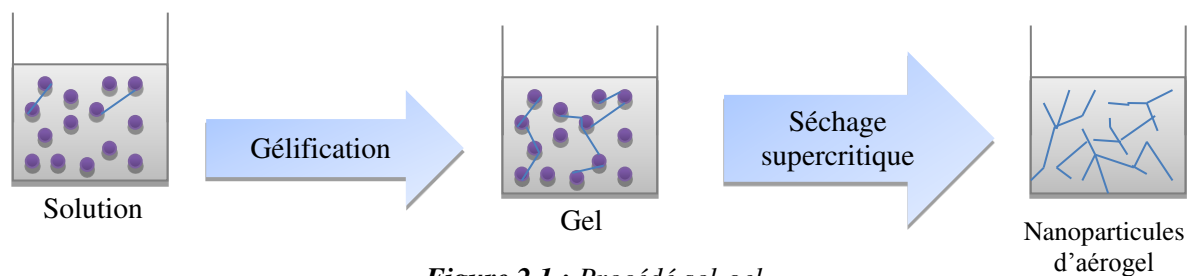


Figure 2.1 : Procédé sol-gel

2.1.1.2. Préparation de ZnO

Le protocole de synthèse des nanoparticules de ZnO consiste à dissoudre 16 g de précurseur d'acétate de zinc hydraté ($[\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, Sigma-Aldrich > 99,9 %) dans un volume de 112 ml de méthanol (CH_3OH , Sigma-Aldrich $\geq 99,9$ %). La solution obtenue est mise sous agitation magnétique pendant 15 minutes afin d'obtenir un gel homogène. Par la suite, un volume de 221 ml d'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Sigma-Aldrich $\geq 99,8$ %) a été ajouté au gel obtenu. L'ensemble de la solution est introduit dans un autoclave pour subir les conditions de séchage supercritique de l'éthanol et ainsi obtenir des nanopoudres d'aérogels. Les schémas décrivant la synthèse du ZnO sont représentés sur la **Figure 2.1** et la **Figure 2.2**.

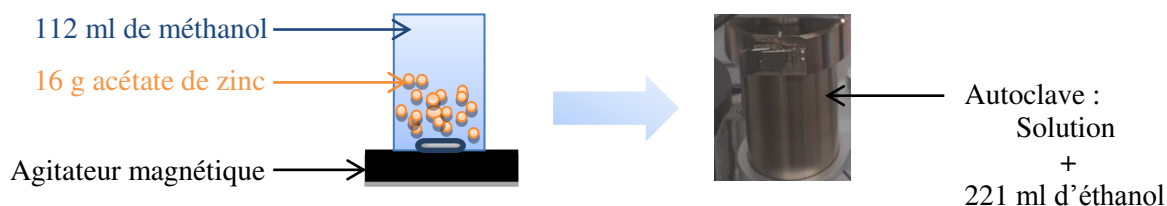


Figure 2.2 : Schéma représentatif de la procédure de synthèse du ZnO

2.1.1.3. Préparation de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Al, In, P et Ce), $0,005 \leq x \leq 0,20$

Le protocole de synthèse de ZnO allié et/ou dopé reste similaire à celui de ZnO. Dans ce cas, l'étape supplémentaire consiste à rajouter la quantité de précurseurs du dopant ou de l'alliage (M) dans la solution de départ. À titre d'exemple, le choix s'est porté sur l'insertion de x % de vanadium ou de calcium dans la préparation du ZnO (*Tableau 2.1*), la masse de vanadium ou de calcium nécessaire est à déterminer. Les masses calculées des précurseurs pour les différentes concentrations en x du dopant et/ou d'alliage sont regroupées dans le *Tableau 2.1*.

Concentration en x du dopant et/ou d'alliage (%)	Masse du précurseur de vanadium (NH_4VO_3) (g)	Masse du précurseur de calcium ($CaSO_4$) (g)
1	0,0861	0,1002
5	0,4488	0,5223
10	0,9475	1,1027
15	1,5049	1,7513
20	2,1319	2,4811

Tableau 2.1 : Masse des précurseurs de vanadium et de calcium pour différentes concentrations

La procédure de synthèse du $Zn_{1-x}Ca_xO$ consiste à dissoudre 16 g du précurseur $[Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O]$ dans 112 ml de méthanol sous agitation magnétique pendant 15 minutes. À cette solution est ajoutée la concentration en précurseur de l'alliage à savoir le sulfate de calcium anhydrite ($CaSO_4$), défini dans le *Tableau 2.1*. La solution est mise sous agitation magnétique pendant 5 minutes puis l'ensemble de la solution et 221 ml d'éthanol sont introduits dans un autoclave afin d'atteindre les conditions supercritiques des solvants utilisés. Lorsque le point critique est atteint, les solvants à l'état gazeux résultants sont évacués rapidement sans laisser le temps de la stabilisation. La *Figure 2.3* présente cette procédure de synthèse.

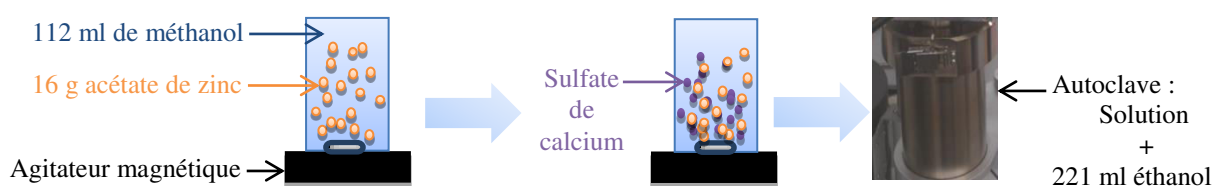


Figure 2.3 : Schéma représentatif de la procédure de synthèse du $Zn_{1-x}Ca_xO$

2.1.1.4. Séchage supercritique des nanoparticules

Les aérogels d'oxyde de zinc synthétisés par le procédé sol-gel nécessitent un séchage supercritique afin d'évacuer les solvants emprisonnés dans les pores des chaînes polymériques. Le séchage est réalisé dans un autoclave d'une capacité de un litre. Il supporte une pression de 137 bar à une température de solution avoisinant les 300 °C. Le chauffage de la solution est assuré par un four électrique commandé par un programmeur de température variable. L'ensemble du système est représenté sur la **Figure 2.4**.

Afin de réaliser le séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol, 221 ml d'éthanol sont ajoutés à la solution. Cette dernière est versée dans l'autoclave. Ensuite, un balayage est réalisé pendant 1 minute à l'aide d'une circulation d'azote gazeux. Ce balayage permet d'évacuer tous types d'impuretés à l'intérieur de l'autoclave. Une résistance chauffante permet à la solution contenue dans l'autoclave de monter en température et d'atteindre les conditions supercritiques de l'éthanol ($T_c = 243 \text{ °C}$; $P_c = 63,3 \text{ bar}$) (**Figure 2.4**).

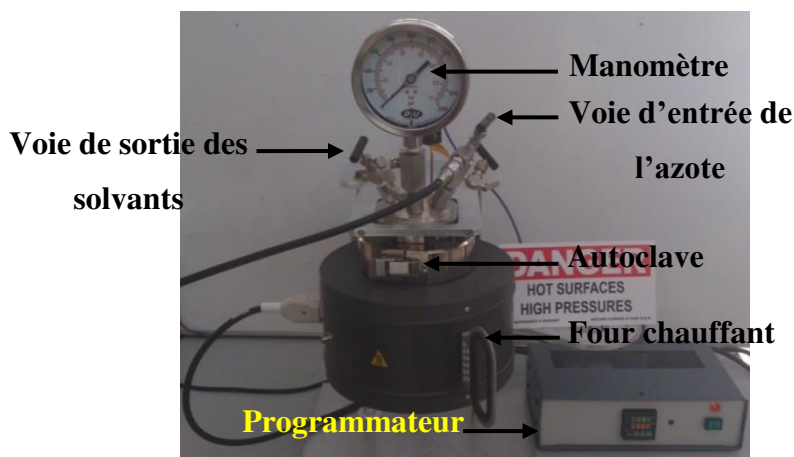


Figure 2.4 : Photographie de l'autoclave utilisé pour la réalisation du séchage en conditions supercritiques

Dans cette étude, l'évolution progressive de la température de la solution est réglée par le programmeur avec des pas de 50 °C/h pour atteindre une température de 250 °C. Le temps de chauffage pour parvenir à la température de consigne est de 5 heures. Le procédé suivi de séchage est représenté sur la **Figure 2.5.a**. Une fois les conditions supercritiques atteintes, le chauffage est arrêté. Les solvants gazeux à l'intérieur de l'autoclave sont évacués en ouvrant la voie de sortie. L'évacuation des solvants s'effectue immédiatement à une vitesse importante afin d'obtenir des aérogels en poudre. La pression à l'intérieur de l'autoclave chute rapidement à la pression atmosphérique.

Ensuite, un balayage final à l'azote est effectué pendant 10 minutes pour évacuer le reste de solvants dans l'autoclave et d'éviter leur condensation pendant le cycle de refroidissement. Ainsi, les nanoparticules d'aérogel sont récupérées au fond de l'autoclave. La **Figure 2.5.b** représente les poudres d'aérogels du ZnO récupérées.

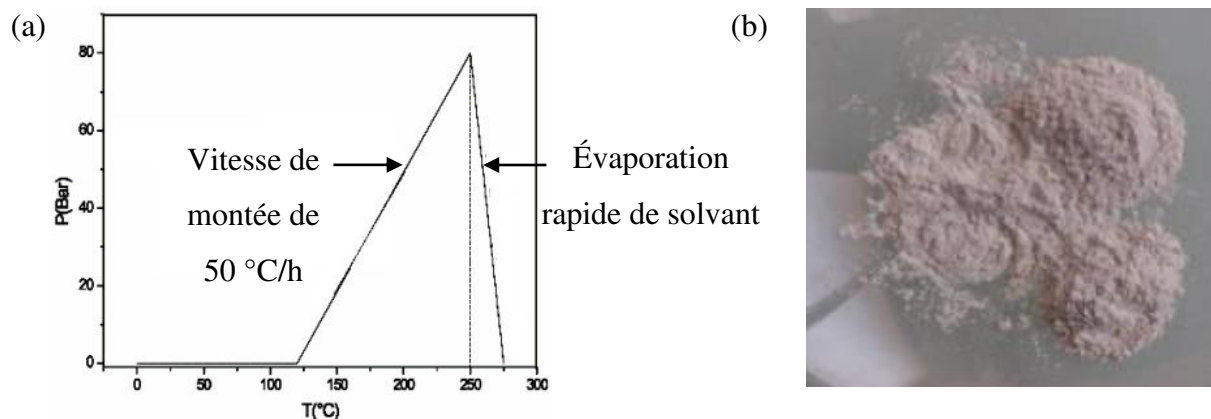


Figure 2.5 : (a) Procédé de séchage des aérogels et (b) photographie d'aérogel de ZnO

2.1.1.5. Traitement thermique des nanoparticules

Le traitement thermique est une opération qui consiste à éliminer toutes traces de chaînes organiques, de vapeur d'eau et de solvants dans les aérogels. Ce traitement s'effectue dans un four à moufle de type Naberthem (**Figure 2.6.a**), dans des creusets en céramique supportant des températures élevées. Ce four est constitué d'éléments chauffants et de programmeurs de température. Ces derniers assurent une température uniforme dans le four pouvant atteindre 1100°C . Dans ces conditions, les nanopoudres d'aérogels obtenues sont recuites pendant 2 heures sous air à 300°C . Ce palier est atteint avec une vitesse de montée de 5°C/min . Le traitement thermique réalisé est présenté sur la **Figure 2.6.b**. Notons que la cristallinité est améliorée et les phases secondaires susceptibles de prendre naissance lors de la synthèse du composé dans certaines conditions d'élaboration disparaissent. Le traitement thermique est étudié au **chapitre 4**.

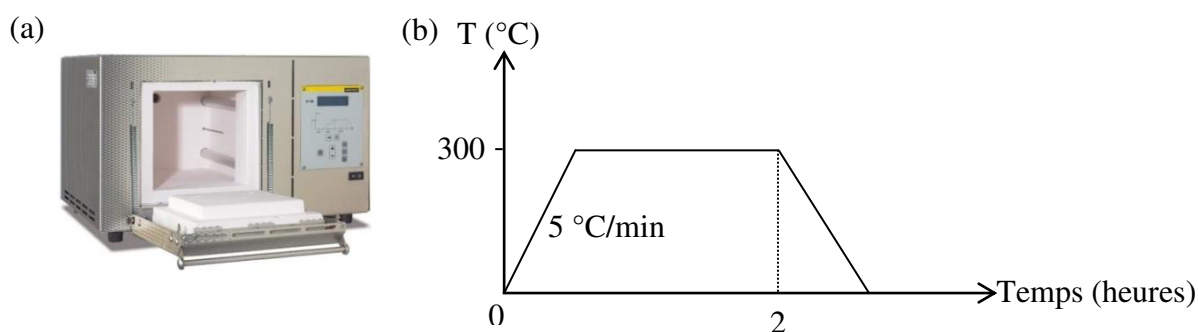


Figure 2.6 : (a) Four à moufle et (b) traitement thermique

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

Les différentes étapes d'élaboration de nanocatalyseurs employés pour réaliser cette étude sont représentées synthétiquement sur l'organigramme de la **Figure 2.7**. Cette représentation reprend les différents principes sélectionnés et expliqués dans la **section 2.1** du **chapitre 2**.

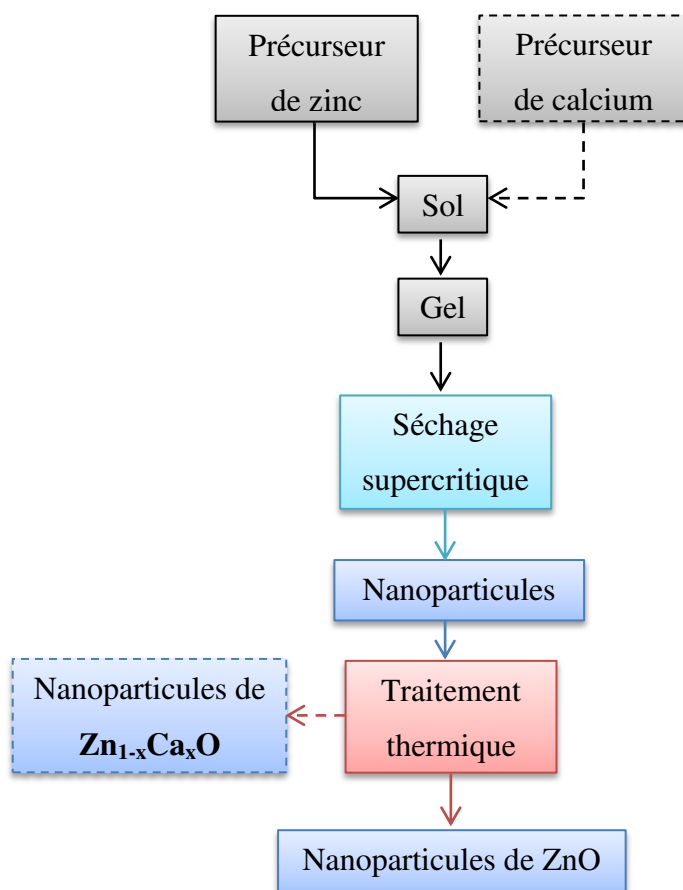


Figure 2.7 : Représentation schématique du protocole sol-gel pour la synthèse de nanocatalyseurs de ZnO et de Zn_{1-x}Ca_xO dans les conditions de séchage supercritique

2.2. Techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

Différentes techniques de caractérisation physico-chimiques sont utilisées pour étudier les nanocatalyseurs synthétisés. Les propriétés morphologiques (taille de grain, forme) sont déterminées à partir de la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et de la Microscopie Électronique en Transmission (MET). Les compositions chimiques sont évaluées par Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les propriétés structurales sont étudiées à partir de la Diffraction des Rayons X (DRX) et de la Spectroscopie Raman. Concernant les analyses optiques et les défauts structuraux existant dans ces catalyseurs, la spectrophotométrie et la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) sont respectivement employées.

2.2.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

2.2.1.1. Principe de fonctionnement

Le MEB ou SEM en anglais est un outil puissant permettant de produire des images de haute résolution et de fournir des caractéristiques morphologiques. Si ce dernier est équipé de systèmes d'analyse d'énergie, il permet également de réaliser des analyses de composition élémentaire caractérisant les éléments chimiques constituant les nanoparticules.

Le principe du MEB, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [Knoll 1931; Ruska 1987], consiste à balayer la surface d'un échantillon à analyser par un faisceau d'électrons primaires issu du faisceau incident. L'électron primaire subit une succession de chocs inélastiques et élastiques qui contribuent à son ralentissement. L'ensemble des trajectoires suivies par ceux-ci s'inscrit dans une poire telle que représentée dans la *Figure 2.8.a*. Cette action générée avec la matière constituant l'échantillon est accompagnée par différentes émissions telles que les électrons primaires rétrodiffusés, les électrons secondaires, les photons X et les électrons d'Auger. Les électrons primaires rétrodiffusés sont diffusés de manière quasi-élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique. Au cours de l'interaction du faisceau avec la matière, les électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron secondaire. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible de quelques électrons-volts. Ainsi, seuls ceux situés dans la couche superficielle ressortent de la matière. L'émission d'un photon X ou d'un électron d'Auger est provoquée lors de la désexcitation de l'atome ionisé et de la relaxation énergétique d'un électron d'une couche supérieure venant occuper une couche inférieure (états moins énergétiques). Ces émissions localisées sur la *Figure 2.8.b* sont analysées par différents détecteurs situés dans la chambre afin de reproduire une image. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière.

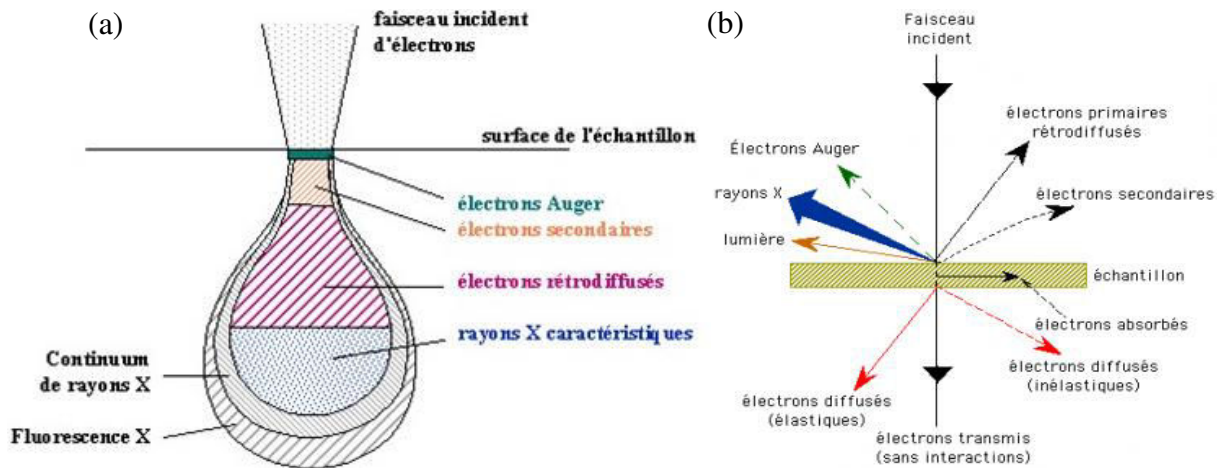


Figure 2.8 : (a) Interaction électrons-matière et phénomènes associés et (b) radiations émises lors de l'interaction d'un électron primaire avec la matière

2.2.1.2. Dispositif expérimental

Les échantillons non conducteurs, étudiés au MEB, nécessitent préalablement une métallisation de l'alliage Au-Pd de quelques Angströms à partir d'un métalliseur. Ainsi, l'accumulation de charges à la surface des échantillons est évitée.

Dans cette étude, l'émission d'électrons secondaires a été considérée de par leur information sur la morphologie. L'appareillage utilisé est un MEB à effet de champ de type SEM-FEG à cathode froide situé au laboratoire PROMES-CNRS de Perpignan, avec un agrandissement pouvant aller jusqu'à 500 000 fois et une résolution de 1,2 nm à 15 kV (**Figure 2.9**).



Figure 2.9 : Microscope électronique à balayage SEM-FEG utilisé au laboratoire PROMES-CNRS de Perpignan

2.2.2. Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS)

2.2.2.1. Principe de fonctionnement

L'analyse chimique (EDS) effectuée à partir d'un microscope électronique à balayage permet de déterminer les éléments chimiques d'un échantillon dans un volume de quelques micromètres cubes en le bombardant d'un flux d'électrons. Suite aux interactions du faisceau d'électrons primaires avec les atomes de l'échantillon à analyser, des photons X sont créés. Ces derniers sont collectés à l'aide d'un détecteur relié au MEB afin de déterminer la composition chimique des éléments contenus dans le matériau.

2.2.2.2. Dispositif expérimental

Les nanocatalyseurs sont analysés au MEB au laboratoire PROMES-CNRS de Perpignan (*Figure 2.9*). Les données enregistrées par la microanalyse sont quantifiées à l'aide du logiciel Esprit de Brüker pour le microscope EDS KEVEX Si(Li). La détermination de l'intensité des différents signaux a été effectuée par comparaison entre les pics caractéristiques du spectre et les pics de référence issus de l'analyse d'échantillons standards (bibliothèque intégrée au système).

2.2.3. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Les échantillons préalablement analysés par MEB sont ensuite observés en MET dont le pouvoir de résolution est nettement meilleur (inférieur à 1 nm).

2.2.3.1. Principe de fonctionnement

Le MET ou TEM en anglais est une technique puissante de microscopie permettant d'étudier la structure fine et la composition chimique d'échantillon solide à l'échelle atomique. Elle repose également sur le principe de l'interaction électrons-matière identique à celui du MEB. Le principe du MET a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska. Par ailleurs, ce dernier reçoit le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Son principe consiste à bombarder un échantillon suffisamment mince avec un flux focalisé d'électrons, et à l'aide de lentilles électromagnétiques, de former une image avec les électrons issus de la traversée de l'échantillon.

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

Cette image électronique peut être convertie à partir d'un scintillateur couplé à une caméra en image optique. La résolution est due à l'utilisation d'électrons rapides avec une longueur d'onde associée de quelques centièmes d'Angström. Les dispositifs possèdent deux principaux modes d'analyse, selon le choix de la lentille électromagnétique de projection, soit le mode image, c'est-à-dire une image agrandie de l'échantillon, soit le mode diffraction électronique. Ce dernier mode d'analyse permet de remonter à la structure cristallographique de l'échantillon analysé. Ces modes d'analyses sont représentés sur la **Figure 2.10**.

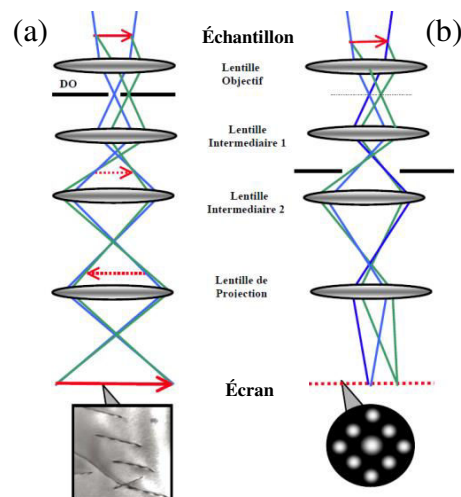


Figure 2.10 : Modes d'analyses du MET : (a) mode imagerie et (b) mode diffraction

La préparation des échantillons avant observation est une phase très importante. Elle détermine en partie la qualité des résultats obtenus. De plus, cette observation est réalisée dans une enceinte sous vide par l'intermédiaire d'électrons qui la traversent. Cela nécessite des échantillons très minces, d'épaisseur inférieure à 500 nm, afin de remplir les conditions de transparence électronique, mais également de recouvrir ces derniers d'une couche métallique très fine afin d'éviter le phénomène de charge électrique dans le cas où le matériau n'est pas conducteur. Le microscope électronique à transmission produit des électrons par effet Joule à partir d'un filament en tungstène ou d'un cristal d'hexaborure de lanthane (cathode). Afin d'accélérer ses électrons, des tensions électriques comprises entre 100 kV et 200 kV suivant l'appareil, sont appliquées. Puis une combinaison de lentilles, comme le montre la **Figure 2.10**, permet de mettre en forme le faisceau électronique incident ainsi que l'agrandissement de l'image ou de la diffraction obtenue de l'échantillon analysé.

2.2.3.2. Dispositif expérimental

La préparation des échantillons pour l'observation au MET est un protocole minutieux et parfaitement défini. Les nanoparticules étudiées sont mises en suspension dans une solution colloïdale. Ensuite, elles sont déposées par trempage sur une grille en cuivre comportant un dépôt de collodion carboné. Une fois le solvant évaporé, la grille est installée sur un porte-échantillon avant d'être introduite dans le microscope. Afin d'imager les nanoparticules, un microscope électronique à transmission de haute résolution de type JEM-100CX est utilisé au laboratoire INSA génie physique de Toulouse. Ce modèle représenté sur la **Figure 2.11** est muni d'un canon à électrons à cathode en tungstène et accéléré par une tension de 100 kV.



Figure 2.11 : Microscope électronique à transmission JEM-100CX utilisé à l'INSA, département génie physique de Toulouse

2.2.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

2.2.4.1. Principe de fonctionnement

Le DRX est une technique d'analyse permettant d'étudier des échantillons solides cristallisés telles que les nanoparticules. Cette technique est un outil essentiel d'une part pour étudier la structure cristalline des nanoparticules et d'autre part pour déterminer les paramètres et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux et d'identifier les phases inconnues dans le matériau. La diffraction des rayons X a comme avantage d'être non destructive et n'exige pas de préparation spécifique pour l'échantillon.

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est constitué d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$). La production de rayons X est créée lors de l'impact d'électrons, émis par une cathode chauffée et accélérés par un champ électrique, sur une anode métallique appelée anticathode. Le faisceau de rayons X incidents émis par l'anticathode irradie un échantillon placé au centre d'un goniomètre.

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

Ces rayons sont ensuite diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X se déplace sur le goniomètre afin de mesurer l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ (**Figure 2.12** et **Figure 2.13**). Les diagrammes obtenus sont des diffractogrammes représentant l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Cette méthode permet de déterminer à partir de tables cristallographiques ASTM (American Society for Testing Materials) ou des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) la structure et la phase cristalline des matériaux, ainsi que la taille et l'orientation des grains. À chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme).

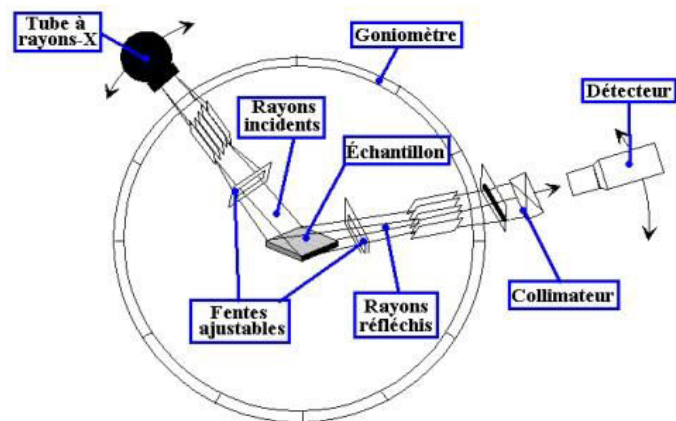


Figure 2.12 : Schéma de principe du diffractomètre aux rayons X

Lorsque le rayon X de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon avec un angle incident θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal se comportent comme des miroirs parallèles et réfléchissent l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction (**Figure 2.13**).

L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les conditions de diffraction des plans successifs sont en phase cela implique que la loi de Bragg est respectée (**Équation 2.1**).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. 2.1}$$

Avec, d_{hkl} la distance interréticulaire correspondant à la distance entre deux plans d'indice de Miller hkl (Å), θ l'angle de diffraction de Bragg correspondant au demi-angle de déviation ($^\circ$), n l'ordre de diffraction (sans unité) et λ la longueur d'onde des rayons X (nm).

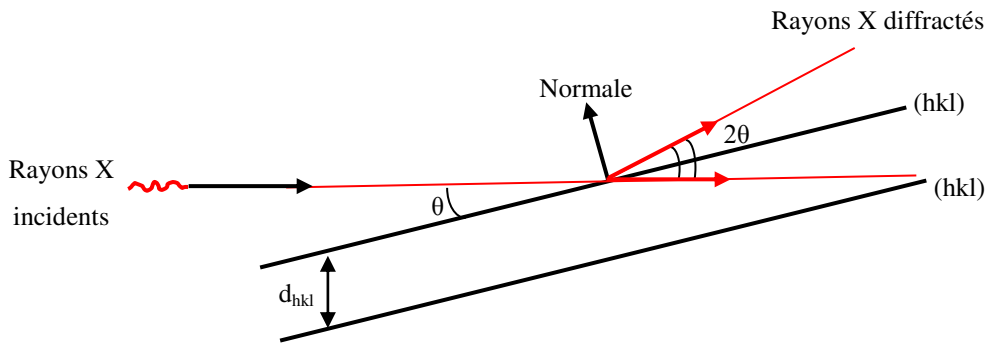


Figure 2.13 : Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller h , k et l du cristal

À partir de la loi de Bragg, les positions des raies permettent de déterminer les paramètres de maille a , b et c . De plus, la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres de maille est décrite par l'Équation 2.2.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Les positions des raies et les largeurs à mi-hauteur permettent de déterminer la taille moyenne des cristallites. Cette dernière est estimée à partir de l'intensité des pics de diffraction en utilisant l'équation de Scherrer (Équation 2.3), en considérant chaque cristallite comme sphérique et isotrope.

$$G = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Avec, G la taille moyenne des cristallites (nm), $0,9$ la constante de Scherrer lorsque la largeur à mi-hauteur est utilisée, λ la longueur d'onde des rayons X ($1,5418 \text{ \AA}$), B la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense (rad) et θ l'angle de diffraction de Bragg ($^\circ$).

Trois types de diffractogrammes peuvent être obtenus selon la cristallinité du matériau. Dans le cas d'un matériau parfaitement cristallin, le diffractogramme contient des pics aigus d'intensité élevée. Cependant, pour un matériau amorphe, une bosse d'une base large apparaît [Ronkart 2009]. Dans le cas d'un matériau semi-cristallin, le diffractogramme est une superposition de pics aigus, d'intensité i_c , et d'une bosse amorphe, d'intensité i_a (Figure 2.14) [Yao 1989].

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence les caractéristiques cristallines des matériaux. Dans le cas de matériaux amorphes tels que les élastomères, un ordre à courte distance (interatomique) peut être tout de même envisagé [Popescu 1996]. Pour cela, l'intensité diffractée varie de façon continue avec l'angle de diffraction. Sur un spectrogramme de diffraction X (**Figure 2.14**), l'intensité des pics d'une phase est proportionnelle (variation linéaire) à la fraction volumique de cette phase [Marchal 2006].

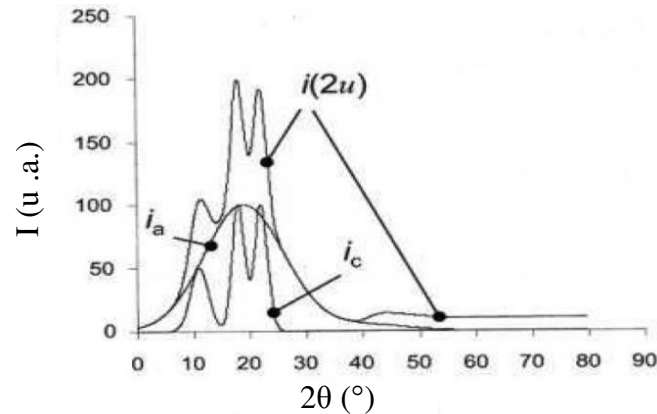


Figure 2.14 : Diffractogramme caractéristique des rayons X permettant la détermination du taux de cristallinité [Marchal 2006]

Le diffractogramme des rayons X standard du nanocatalyseur ZnO stœchiométrique sous forme de poudre, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la **Figure 2.15**. Il servira comme diffractogramme de référence afin d'identifier les différents pics de diffraction des diffractogrammes des rayons x obtenus sur les nanocatalyseurs synthétisés par voie sol-gel de ZnO et ZnO dopé et/ou allié avec différents éléments chimiques : Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Al, In, P et Ce.

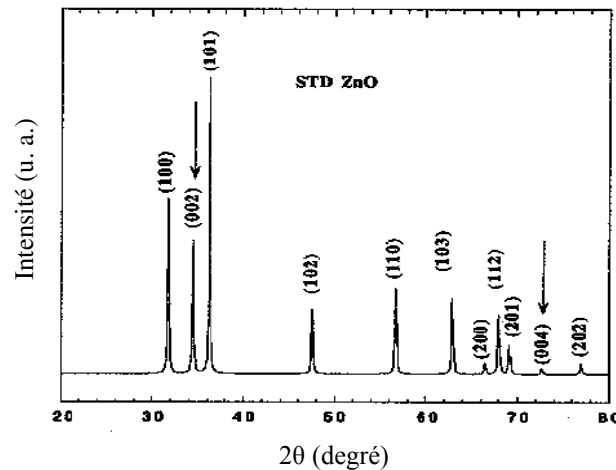


Figure 2.15: Diffractogramme des rayons X du nanocatalyseur ZnO en poudre (ASTM 36-1451)

2.2.4.2. Dispositif expérimental

Les nanocatalyseurs en poudre sont disposés et comprimés dans un porte-échantillon. L'appareil utilisé à l'université de Montpellier II est un diffractomètre à poudre de modèle X'pert poudres Philips (**Figure 2.16**) avec une anticathode en cuivre utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$. Les conditions d'analyses sont :

Balayage : de 10° à 70° (2θ)

Pas de mesure : 0,02 ($^\circ 2\theta$)

Temps de comptage par pas : 0,5 s

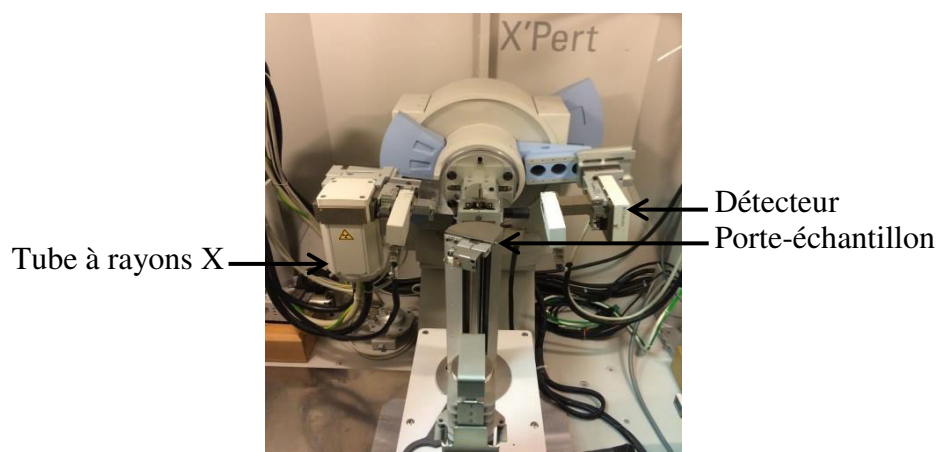


Figure 2.16 : Diffractomètre X'pert poudres Philips utilisé à l'université de Montpellier II

2.2.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman fut découverte et développée en 1928 par le physicien Sir Chandrasekhara Venkata Raman, prix Nobel de physique en 1930, sur l'étude de la diffusion de la lumière.

2.2.5.1. Principe de fonctionnement

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive pouvant analyser rapidement une large gamme de matériaux de taille microscopique et de collecter un grand nombre de spectres de haute résolution en une seule mesure [Vandenabeele 2006; 2007]. La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie basée sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique par la matière. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives relatives aux modes vibrationnels et rotationnels de la matière analysée afin d'observer et de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau solide, liquide ou gazeux.

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

Le principe d'analyse de cette technique, relativement simple, consiste à exciter un matériau en le portant à un état énergétique élevé, appelé « état virtuel » (**Figure 2.17**) à l'aide d'un puissant faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_0 , de type laser. L'échantillon analysé réémet ensuite de la lumière diffusée. Cette dernière est analysée après avoir été collectée par un détecteur. Lors de la diffusion de la lumière, trois cas peuvent être envisagés :

- La lumière est diffusée à la même fréquence que la lumière incidente, dans ce cas c'est la diffusion élastique ou la diffusion de Rayleigh.
- La lumière est diffusée à une fréquence inférieure à celle de la lumière incidente, la diffusion est Raman inélastique Stokes.
- La lumière est diffusée à une fréquence supérieure à celle de la lumière incidente, la diffusion est Raman inélastique anti-Stokes.

Ces processus de diffusion Raman inélastique (Stokes et anti-stokes) et élastique de Rayleigh utilisant les états énergétiques virtuels sont illustrés dans le diagramme énergétique suivant la **Figure 2.17**.

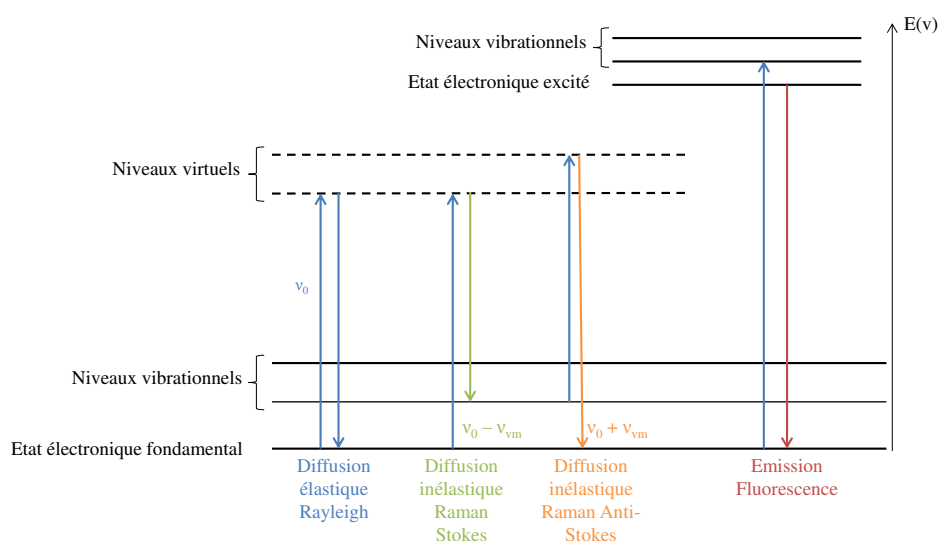


Figure 2.17 : Diagramme énergétique des différentes transitions inélastique et élastique lors de l'analyse Raman. ν_0 est la fréquence d'excitation du laser et ν_{vm} est la fréquence de vibration de la molécule analysée

Pour la diffusion Raman inélastique (Stokes et anti-Stokes), la variation d'énergie renseigne sur l'écart d'énergie vibrationnelle ou rotationnelle de la molécule concernée. Le spectre Raman à température ambiante du nanocatalyseur ZnO est présenté sur la **Figure 2.18**. L'identification de phases ou de composés chimiques peut être obtenue à partir de ce spectre, propre au ZnO.

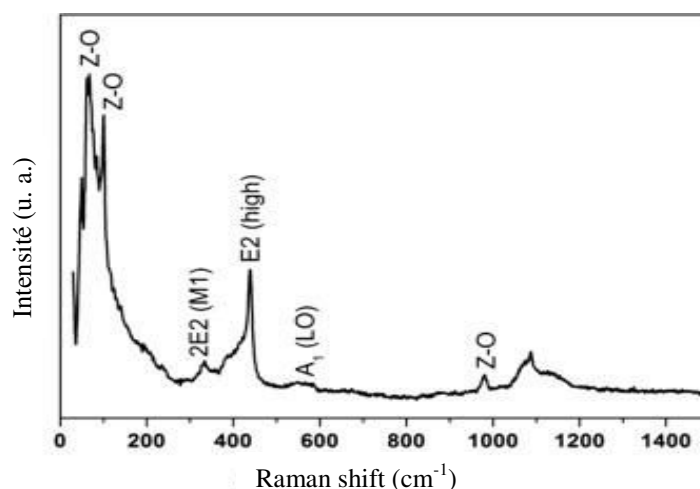


Figure 2.18 : Spectre Raman du nanocatalyseur ZnO [Cuscó 2007; Kahouli 2015]

2.2.5.2. Dispositif expérimental

La spectroscopie Raman est effectuée à l'aide d'un spectromètre Horiba Jobin Yvon-LabRAM ARAMIS situé à l'université de Montpellier II et illustré sur la **Figure 2.19.a**. L'instrument est équipé d'une diode laser avec une longueur d'onde de 473 nm et une puissance de sortie de 16 mW. Il comprend également un filtre Raman interférentiel positionné après le laser pour éliminer les raies Stokes. Les photons diffusés sont focalisés à l'aide d'une lentille sur un réseau permettant de séparer la lumière avant de l'envoyer sur le détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi par module à effet Peltier. Ces éléments de base formant un spectromètre Raman sont représentés sur la **Figure 2.19.b**. Le choix de la longueur d'onde du laser est important selon la nature du matériau à caractériser afin de pallier aux phénomènes de photoluminescence ou fluorescence. La puissance du laser est un critère essentiel. Une puissance trop élevée entrainerait l'échauffement de l'échantillon et sa dégradation.

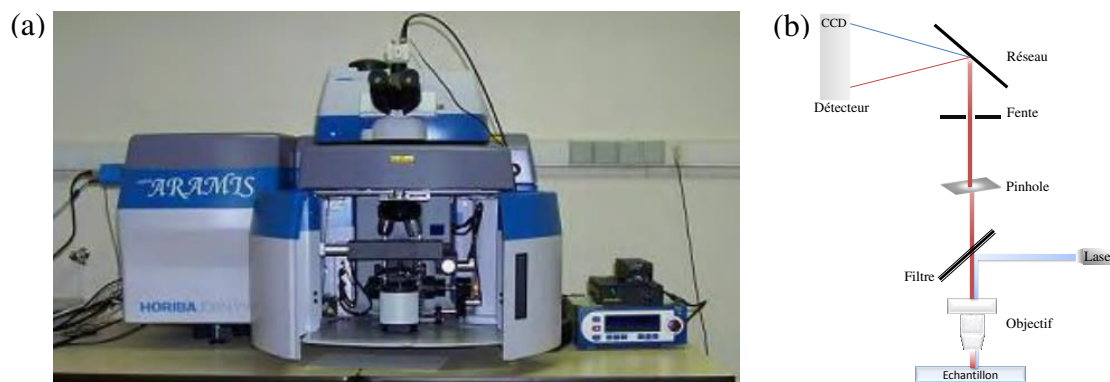


Figure 2.19 : (a) Spectromètre Raman utilisé à l'université de Montpellier II et (b) schéma de principe d'un spectromètre Raman confocal

2.2.6. Spectrophotométrie UV-Vis-PIR

2.2.6.1. Principe de fonctionnement

La spectrophotométrie consiste en l'analyse détaillée de spectres optique de corps (solide, liquide ou gazeux) dans une gamme de longueurs d'onde allant des UV (200 à 400 nm) jusqu'au domaine du visible (400 à 800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent également le domaine du proche infrarouge (≤ 3300 nm). Cette analyse permet de déterminer diverses propriétés macroscopiques et/ou microscopiques telles que le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion/transmission, l'énergie de transition (énergie de gap optique d'un semi-conducteur), l'indice de réfraction optique, les spectres de rotation-vibration moléculaire et l'épaisseur d'une couche mince sans les endommager. Ces spectres peuvent être obtenus à partir de différentes sources d'excitation : lampe, laser, courant électrique ou rayonnement synchrotron. Dans cette étude, les propriétés optiques mesurées sont la réflectivité totale (R) en vue de déduire l'énergie de gap optique des nanocatalyseurs à base de ZnO.

Les réflectivités sont mesurées à partir du spectrophotomètre représenté sur la **Figure 2.20** muni d'une sphère intégrante prenant en compte la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un matériau solide. Pour cela, un faisceau de photons traverse l'échantillon et/ou la référence avec une plage de longueur d'onde préalablement sélectionnée. Ensuite, un détecteur permet de mesurer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Ce principe est schématisé sur la **Figure 2.20**.

Les valeurs de réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du matériau par la méthode de Kubelka-Munk à partir de l'**Équation 2.4** [Kubelka 1931].

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Avec, α_{abs} le coefficient d'absorption (cm^{-1}) et R la réflectivité du matériau (%). Dans les semi-conducteurs à gap direct tels que ceux étudiés (ZnO dopé et/ou allié avec différents éléments), le coefficient d'absorption α_{abs} s'exprime en fonction de l'énergie de gap optique (E_g) en utilisant la loi de Tauc décrite par l'**Équation 2.5** [Tauc 1966].

$$(\alpha_{\text{abs}} h\nu)^n = C_{\text{Tauc}} (h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 2.5}$$

Avec, $h\nu$ l'énergie des photons incidents, C_{Tauc} la constante spécifique du matériau (sans unité), E_g l'énergie de gap optique (eV) et n l'exposant dépendant du type de transition (sans unité).

2.2. Techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

Pour les transitions directes, $n = 2$. Cette valeur est utilisée dans cette étude pour l'oxyde de zinc. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha_{\text{abs}}hv)^n$ en fonction de l'énergie, au point où l'absorption est nulle $(\alpha_{\text{abs}}hv)^n = 0$ permet de déterminer directement la valeur de l'énergie de gap optique [Demirboğa 2000].

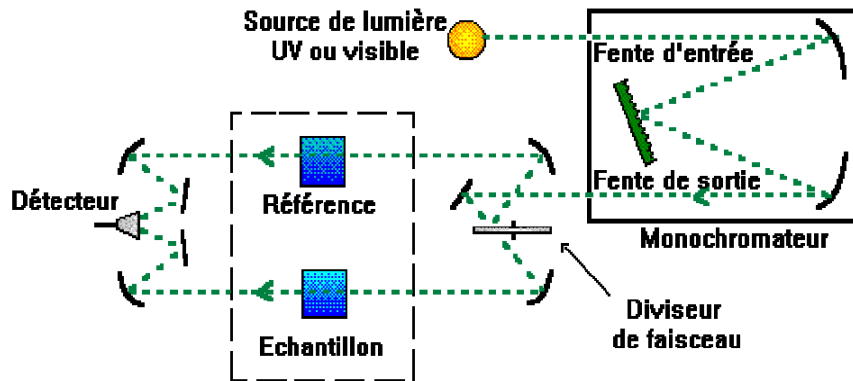


Figure 2.20 : Schéma de principe du spectrophotomètre à double faisceau

2.2.6.2. Dispositif expérimental

Les mesures de réflectance et d'absorbance obtenues sur les nanocatalyseurs à partir du spectrophotomètre permettent de calculer leurs énergies de gap optique. Les spectres de réflectance et d'absorbance pour des longueurs d'onde comprise entre 200 et 3000 nm ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-PIR de type VARIAN Cary 5000 à double faisceau équipé d'une sphère intégrante situé au laboratoire INSA génie physique de Toulouse (**Figure 2.21**). Ce dernier est constitué de deux lampes, deutérium (175 à 400 nm) et halogène (400 à 3300 nm), comme sources lumineuses, d'un monochromateur à double faisceau pour sélectionner les longueurs d'onde et de détecteurs de type R928 PMT et Cooled PbS Photocell. Cependant, la sphère intégrante limite la gamme balayée de 240 à 2400 nm.



Figure 2.21 : Spectrophotomètre VARIAN Cary 5000 utilisé à l'INSA, département génie physique de Toulouse

2.2.7. Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

La RPE a été découverte pour la première fois par Zavoisky en 1945 [Zavoisky 1945]. Elle s'est rapidement développée et appliquée dans de nombreux domaines de recherches [Debuyst 1999]. Cette méthode de spectroscopie haute résolution est essentielle pour étudier localement la structure moléculaire ou cristalline des matériaux, les réactions chimiques, mais encore des problèmes en physique, en chimie, en biologie et en médecine. La RPE diffère des autres méthodes de spectroscopie du fait qu'elle ne s'applique qu'à des matériaux paramagnétiques, c'est-à-dire aux électrons non appariés (spins électroniques $S \neq 0$) : radicaux libres, ions paramagnétiques ou défauts paramagnétiques. Ces derniers généralement associés à des pièges électroniques sont importants pour la compréhension des effets de recombinaisons, des mécanismes de piégeages des porteurs et des mécanismes de conduction dans les semi-conducteurs et les isolants.

Dans les semi-conducteurs, la présence de défauts de structure et de porteurs créés par dopage entraîne une perte de symétrie et introduit des niveaux d'énergies électroniques supplémentaires dans le matériau. Les niveaux d'énergie situés dans la bande interdite modifient considérablement les propriétés électriques du matériau. Selon la position de ces niveaux entre la bande de valence et la bande de conduction, ils peuvent être considérés comme des pièges à électrons ou à trous.

Si le niveau d'énergie considéré comme un défaut est situé près d'une des deux bandes, le porteur faiblement lié agit comme un piège peu profond à électron près de la bande de conduction (35 ± 5 meV) et comme un piège peu profond à trou près de la bande de valence (35 ± 5 meV). En revanche, si le niveau d'énergie est loin des bandes, proche du niveau de Fermi ($E_g/2$), le porteur est fortement lié. Il se comporte comme un piège profond à électron ou à trou.

2.2.7.1. Principe

La RPE est une méthode de spectroscopie particulière reposant sur un phénomène d'absorption. Son principe de fonctionnement repose sur la mesure et l'interprétation des différences d'énergie entre les états atomiques ou moléculaires. Cette différence d'énergie ΔE (J) est mesurée à partir d'une relation entre ΔE et l'absorption du rayonnement électromagnétique (**Équation 2.6**). Selon la loi de Planck, le rayonnement électromagnétique est absorbé si :

$$\Delta E = h\nu \quad \text{Eq.2.6}$$

Avec, h la constante de Planck ($6,6261 \cdot 10^{-34}$ J.s) et ν la fréquence de radiation (Hz).

L'absorption d'énergie (photon) provoque la transition d'un électron d'un état d'énergie le plus faible à un état d'énergie plus élevé (**Figure 2.22**). Les différences d'énergie étudiées en RPE diffèrent légèrement et sont principalement dues à l'interaction des électrons non appariés (électron libre) dans le matériau sous l'effet d'un champ magnétique produit par un aimant. Chaque électron libre est seulement doté d'un moment angulaire de spin $\hbar \cdot S$ avec $\hbar = h/2\pi$ et un spin isolé $S = 1/2$.

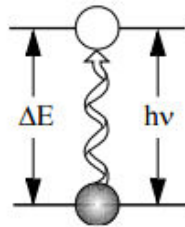


Figure 2.22 : Transition associée à l'absorption d'énergie électromagnétique

Dans le cas de l'électron non apparié, le moment magnétique μ de spin correspondant est exprimé par l'**Équation 2.7**.

$$\mu = -g \cdot \beta_{\text{Bohr}} \cdot S \quad \text{Eq. 2.7}$$

Avec, g le facteur de Landé de valeur 2,0023 pour un électron libre et β_{Bohr} le magnéton de Bohr de l'électron. Ce dernier est décrit par l'**Équation 2.8**.

$$\beta_{\text{Bohr}} = \frac{e \cdot h}{2m_e c} = 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Avec, e , m_e et c la charge élémentaire ($1,6021 \cdot 10^{-19}$ C), la masse au repos de l'électron ($9,1093 \cdot 10^{-31}$ kg) et la célérité de la lumière dans le vide ($2,9979 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) respectivement.

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

En l'absence de champ magnétique, le spin de l'électron est orienté au hasard dans l'espace et les niveaux énergétiques sont doublement dégénérés. En présence de champ magnétique externe H_0 , l'électron libre placé dans celui-ci acquiert une énergie qui engendre une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques de l'électron associés aux moments magnétiques de spin $m_s = \pm 1/2$ par effet Zeeman (**Figure 2.23**). Ce niveau d'énergie se dédouble en deux sous-niveaux, l'un correspond au moment magnétique lié au spin de l'électron s'alignant parallèlement (moment quantique : $m_s = -1/2$) au champ magnétique H_0 et l'autre est antiparallèlement ($m_s = +1/2$) à H_0 .

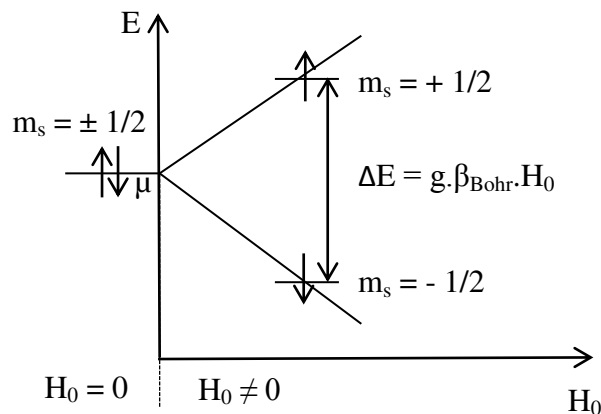


Figure 2.23 : Niveaux d'énergies des spins électroniques dans un champ magnétique statique

Chaque sous-niveau correspond à une énergie spécifique, celui parallèle est un état d'énergie faible impliquant l'alignement du moment de l'électron μ avec H_0 et celui antiparallèle est un état d'énergie haute impliquant l'alignement de μ en opposition avec H_0 (**Figure 2.24**).

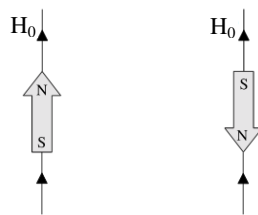


Figure 2.24 : Orientation énergétiques minimales et maximales de μ par rapport au champ magnétique H_0

L'écart entre les deux états d'énergie est directement proportionnel à l'intensité du champ magnétique, il est donné par l'**Équation 2.9**.

$$\Delta E = g \cdot \beta_{\text{Bohr}} \cdot H_0 \quad \text{Eq. 2.9}$$

Si un second champ magnétique H_1 est appliqué perpendiculairement au champ magnétique statique H_0 , avec une amplitude beaucoup plus faible, des transitions entre les niveaux d'énergies voisines ($\pm 1/2$) sont induites et un effet de résonance paramagnétique électronique se produit. C'est-à-dire qu'un électron non apparié peut passer d'un état à l'autre par absorption ou par émission d'un photon d'énergie $h\nu$ si $h\nu = g \cdot \beta_{\text{Bohr}} \cdot H_0$.

2.2.7.2. Facteur de décomposition spectroscopique ou facteur de Landé g

La position des raies de résonance est le premier renseignement extrait d'un spectre de RPE. Chaque position de raie définit la valeur de g à partir des conditions de résonance tel que $h\nu = g \cdot \beta_{\text{Bohr}} \cdot H_0$. Le facteur g dépend de la valeur du champ magnétique à laquelle il y a résonance H_0 , qui lui-même dépend de la fréquence ν des ondes magnétiques pour laquelle le signal RPE s'annule en mode dérivée d'absorption (**Figure 2.25**).

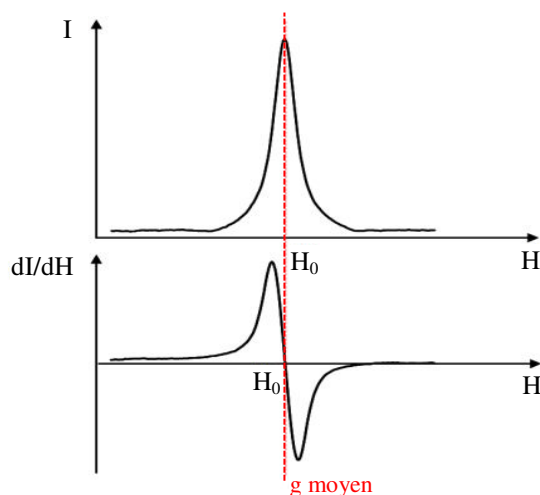


Figure 2.25 : Spectres d'absorption RPE et sa dérivée première

Ce facteur ne dépend pas des conditions expérimentales, mais il est propre à la structure électronique de chaque espèce paramagnétique, atome ou molécule. Les renseignements apportés par ce facteur sont l'apport du moment magnétique de spin et du moment magnétique orbital au moment magnétique total de l'électron. Dans le cas d'un électron libre, la valeur du facteur de Landé est de 2,0023. Dans d'autres cas, la valeur de ce paramètre g augmente ou diminue suivant la nature du défaut ou de l'élément de transition et du couplage ou de l'interaction spin-orbite.

2.2.7.3. Forme et largeur du signal RPE

La forme et la largeur ΔH_{pp} de la raie sont des paramètres également importants. Ces paramètres dépendent du type de mouvement que subissent les électrons. La forme des raies RPE est de deux types, soit gaussien ou soit lorentzien. Ces deux formes de raies sont représentées sur la **Figure 2.26**. La forme gaussienne ou lorentzienne de la raie sont déterminées à partir du rapport entre la largeur de la raie à mi-hauteur (ΔH_{MH}) et la largeur pic à pic (ΔH_{pp}). Si $\frac{\Delta H_{MH}}{\Delta H_{pp}} = \sqrt{2\ln 2} = 1,18$, la forme est purement gaussienne. En revanche, si $\frac{\Delta H_{MH}}{\Delta H_{pp}} = \sqrt{3} = 1,73$, le profil est typiquement lorentzien.

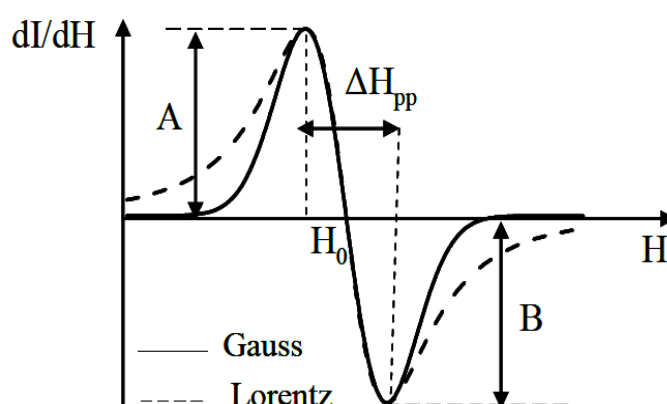


Figure 2.26 : Forme et largeur des raies RPE en mode dérivé [Rebib 2006]

Les paramètres les plus importants influençant la forme des raies RPE sont l'interaction hyperfine et l'interaction super-hyperfine. L'interaction hyperfine a lieu quand le noyau paramagnétique possède un moment magnétique nucléaire non nul ($I \neq 0$). L'interaction entre le moment magnétique nucléaire et celui d'un électron libre entraîne la naissance d'une structure hyperfine. Comme un moment magnétique nucléaire de spin I peut prendre $2I + 1$ orientations, il peut apporter $2I + 1$ contributions différentes au champ local [Huheey 1996]. L'interaction super-hyperfine est l'interaction du spin électronique avec le spin nucléaire des atomes voisins porteurs de spins électronique. Comme l'interaction hyperfine, la structure super-hyperfine n'existe que si l'un de ces derniers possède un spin nucléaire non nul ($I \neq 0$). Cette structure conduit à un découpage de chaque niveau de Zeeman électronique en $2I + 1$ pour un noyau voisin, et en $2NI + 1$ pour N noyaux voisins. La structure super-hyperfine se superposera aux raies de résonance magnétique déjà présentes [Védrine 1988].

La largeur de raies RPE pic à pic est notée ΔH_{pp} . Cette largeur informe sur les interactions des porteurs de spin avec leur environnement et la concentration en spins. Les principaux facteurs ayant un rôle important sur la largeur du signal RPE sont la largeur naturelle, les interactions spin-réseau, les interactions dipôle-dipôle en électrons et les interactions spin-spin.

2.2.7.4. Aire de la courbe de résonance et concentration des spins

La surface des spectres obtenue après dérivé de l'absorption RPE en fonction du champ magnétique est directement liée au nombre de spins N_s dans le matériau échantillonné. Le nombre de spins se calcule expérimentalement à partir de l'intégrale du signal dérivé d'absorption et de celui d'un échantillon standard dont le nombre de spins est connu. La densité de défauts est déduite à partir de l'**Équation 2.10** [Demirboğa 2000].

$$N_s = \frac{S}{S_0} \times \left(\frac{SW}{SW_0} \right)^2 \times \frac{G_0}{G} \times N_0 \quad \text{Eq. 2.10}$$

Avec, N le nombre de spins, S l'aire de l'intégrale du signal, SW la largeur spectrale ou sweep width (G) et G le gain. L'indice 0 se réfère à l'échantillon standard (dans notre cas le 2-diphényl-1-picrylhydrazyl : DPPH) dont les valeurs de $N_0 = 1,5271 \cdot 10^{18}$ spins.g⁻¹ et de $S_0 = 429825,8$. Pour cette méthode comparative, l'acquisition des spectres RPE et des échantillons standards sont obligatoirement réalisées dans les mêmes conditions de puissance et de modulation d'amplitude. La densité de spins D_s ou le nombre de spins N_s est rapporté soit au volume de la poudre analysé (spins.cm⁻³) ou soit à sa masse (spins.g⁻¹).

2.2.7.5. Dispositif expérimental

Pour enregistrer les spectres RPE de nanoparticules de ZnO allié ou dopé, un spectromètre Bruker EMX bande X (9,8 GHz) onde continue a été utilisé avec une cavité à haut facteur de qualité (ER4122SHQ). Le spectromètre RPE (**Figure 2.27**) de l'institut de chimie de Clermont-Ferrand est constitué d'un générateur d'onde hyperfréquence de type diode Gunn, d'un électro aimant pour générer l'effet Zeeman, de deux cavités résonantes placées dans l'entrefer de l'électro aimant contenant l'échantillon à analyser et d'un système de détection pour amplifier et enregistrer le signal.

Chapitre 2 : Protocole d'élaboration & techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

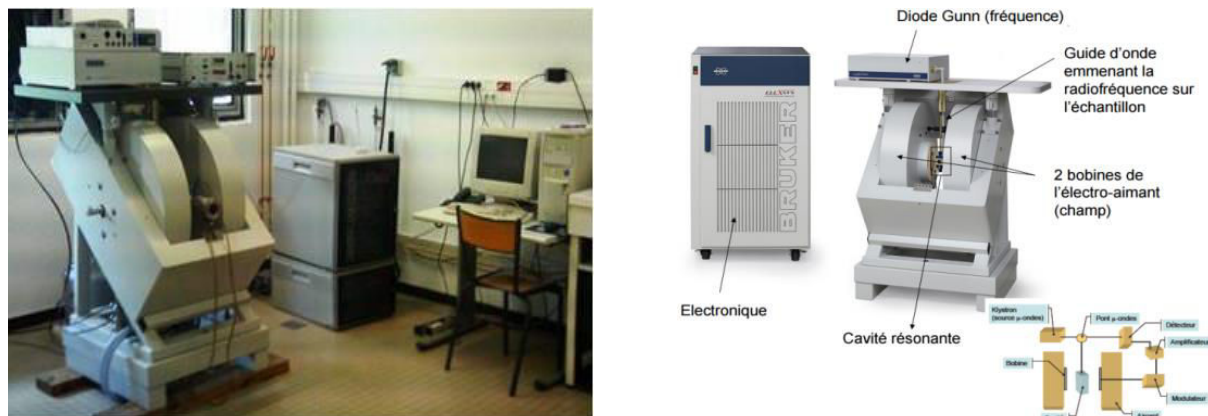


Figure 2.27 : Spectromètre RPE de l'institut de chimie de Clermont-Ferrand

L'échantillon de 60 mg à analyser est placé dans un tube en quartz Suprasil, puis introduit dans l'une des cavités résonantes. Le diamètre des tubes utilisés pour l'étude des nanoparticules est de 3,4 mm (**Figure 2.28**).



Figure 2.28 : Tube en quartz Suprasil

Les spectres acquis pour les nanoparticules de ZnO allié ou dopé ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. Un élément de référence ponctuel de diphenyl-picrylhydrazyl (DPPH) (**Figure 2.29**) contenu dans un tube est utilisé pour calibrer l'appareillage, déterminer la fréquence de résonance et la densité de défauts de structures des nanoparticules. Le spectre de cet élément est constitué d'une raie unique, de faible largeur de raie (0,1 mT) et de facteur de Landé correctement déterminé ($g_{\text{DPPH}} = 2,0036 \pm 0,0002$).

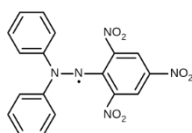


Figure 2.29 : Structure chimique du radical libre DPPH

Les spectres sont obtenus avec une puissance micro-onde égale à 2,01 mW, avec une modulation de fréquence de 100 kHz et une amplitude de modulation du champ de 1 G. Ces paramètres sont choisis pour éviter toute déformation, surmodulation et saturation des spectres RPE. L'acquisition des spectres RPE est réalisée à température ambiante. Les données sont enregistrées à l'aide d'un logiciel d'acquisition Bruker WIN-EPR.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, la méthode développée pour la mise en œuvre des catalyseurs est présentée. Elle a pour objectif d'élaborer des catalyseurs sous forme de nanopoudres aux propriétés contrôlées. La deuxième partie a été consacrée à la description des méthodes d'analyses permettant de définir les caractéristiques des poudres et les grandeurs physico-chimiques clefs susceptibles de jouer un rôle lors des processus de photodégradation des catalyseurs impliqués.

Pour cela, le procédé sol-gel retenu pour l'élaboration de catalyseurs dopés ou non dopés destinés à des applications photocatalytiques est présenté. Un protocole de synthèse a été mis en place au laboratoire PROMES-CNRS afin d'élaborer les nanocatalyseurs à base de ZnO dans des conditions identiques. Il s'agit de préparer un sol-gel, sous conditions de séchages supercritiques de l'éthanol afin d'obtenir des aérogels de ZnO ou de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Al, In, P et Ce). La formation des divers aérogels a été réalisée dans un même autoclave. Ensuite, les aérogels subissent un traitement thermique afin d'éliminer les traces de chaînes organiques, de vapeurs d'eau et de solvants résiduelles.

Les principes théoriques et les dispositifs expérimentaux associés aux différentes techniques de caractérisation ont été détaillés pour étudier les catalyseurs à base de ZnO. L'ensemble de ces techniques permet de déterminer les propriétés morphologiques, structurales, chimiques, optiques et optoélectroniques des catalyseurs. Ainsi, le microscope électronique à balayage et le microscope électronique en transmission permettent d'identifier la morphologie et la taille des grains. La spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie permet de définir les compositions chimiques des éléments constituant les catalyseurs synthétisés. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman mettent en évidence la structure et les phases cristallines des nanoparticules, les paramètres et la géométrie des mailles ainsi que l'orientation des monocristaux. Le spectrophotomètre permet de déterminer divers paramètres optiques, mais plus particulièrement l'énergie de gap optique des catalyseurs étudiés. Pour compléter ces analyses, les défauts structuraux sont déterminés à l'aide des mesures de résonance paramagnétique électronique. Le couplage de toutes ces techniques d'analyses permet de mettre en évidence la pureté des catalyseurs et de définir leurs principaux pièges ou sites de recombinaisons.

Conclusion

Ces multiples paramètres physico-chimiques sont définis pour établir une corrélation avec les efficacités photocatalytiques en vue de déterminer le paramètre essentiel améliorant significativement les performances des catalyseurs.

Chapitre 3 : Étude de catalyseurs dopés et non dopés photosensibles

Introduction

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de développer un panel de nanocatalyseurs ayant des propriétés de structure requises pour améliorer leurs performances photocatalytiques. Pour réaliser cette étude, la démarche scientifique adoptée consiste en l'amélioration de leurs efficacités photocatalytiques dans le domaine de l'UV et la synthèse d'un ou de plusieurs catalyseurs innovants capables d'absorber les photons du domaine du visible afin de produire efficacement des radicaux. Pour ce faire, un grand nombre de catalyseurs performants, les plus couramment étudiés dans la littérature, ont été retenus pour cette étude tels que les composés P25 (Evonik), WO_3 (Sigma Aldrich), CuInSe_2 , CuInS_2 , CdS (voie solvothermale) [Ben Marai 2015], WS_2 , MoS_2 , SnS , ZnS , CuS (voie hydrothermale) [Ghribi 2016], MgO , In_2O_3 , SnO_2 et ZnO (voie sol-gel). La majorité de ces catalyseurs ont été synthétisés au laboratoire PROMES-CNRS pour obtenir un large panel représentatif d'une gamme de longueurs d'onde allant de 214 nm à 1181 nm, soit une énergie de 1,05 à 5,8 eV. Ces catalyseurs se classent en trois catégories de matériaux : la catégorie des disulfures, des sulfures et des oxydes.

Dans cette sélection, le catalyseur oxyde de zinc ZnO , amplement rapporté dans la littérature, a été sélectionné en vue d'être étudié plus spécifiquement. Ce dernier a été dopé avec différents éléments chimiques afin d'évaluer l'influence du dopant sur les propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques, mais également sur les réponses photocatalytiques dans le domaine de l'UV, du visible et du solaire. À partir des travaux issus de la littérature, la sélection des éléments dopants a été réalisée par rapport à leurs critères de performance photocatalytique et à la méthode de synthèse sol-gel employée pour l'élaboration du catalyseur à base de ZnO . Ces catalyseurs ont été synthétisés par voie sol-gel en conditions supercritiques au laboratoire PROMES-CNRS. Ils sont constitués d'une matrice ZnO dans laquelle l'élément chimique M est inséré pour former le composé : $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$. Plusieurs éléments chimiques ont été utilisés tels que Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Al, In, P et Ce à des concentrations en x variant de 0 à 0,10. Par la suite, les nanocatalyseurs obtenus ont subi pendant 2 heures un traitement thermique à 500 °C sous air. Pour une question de commodité et une meilleure compréhension, tout au long de ce chapitre, nous avons fait le choix de présenter seulement un ou deux catalyseurs par catégorie et un ou deux éléments chimiques dopants par famille pour le ZnO . Ce sont ceux proposant les résultats les plus pertinents.

Le chapitre débute donc par la caractérisation des catalyseurs synthétisés informant sur les propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques dans le but d'optimiser leurs conditions de synthèse. Il se poursuit par la description des moyens et des techniques expérimentales mis en œuvre pour définir les conditions de mesure photocatalytique des catalyseurs synthétisés. Les conditions optimales de mesure photocatalytique de chaque catalyseur utilisé au sein du réacteur photocatalytique ont ensuite été déterminées. Pour ce faire, un montage optique est mis en place afin de définir la capacité d'absorption des catalyseurs synthétisés. Il s'agit de déterminer la concentration optimale permettant d'absorber la totalité du rayonnement incident afin de comparer les performances des catalyseurs à quantité d'énergie donnée et contrôlée.

Un banc de mesure photocatalytique solaire est présenté. Il permet de définir les efficacités photocatalytiques de chaque catalyseur. Le photoréacteur, équipé de filtres, est destiné à maîtriser parfaitement les conditions d'irradiation à savoir la densité d'énergie (photons incidents), mais également la plage spectrale UV, visible et/ou solaire. Une attention particulière a été consacrée à l'indicateur pyriméthanil choisi comme polluant cible afin d'établir l'efficacité de traitement des catalyseurs. La méthode pour le suivi de la dégradation du polluant initial est également détaillée. Suite à ces conditions de mesure, un modèle mathématique a été développé pour représenter la variation de la concentration en polluant cible. Les efficacités photocatalytiques de chaque catalyseur étudiées dans des conditions contrôlées sont ainsi qualifiées et décrites.

Ce chapitre se conclut par la détermination des efficacités photocatalytiques d'un large panel de catalyseurs décrit précédemment dans le domaine de l'UV, du visible et du solaire. Cette série de mesures a pour finalité de corrélérer les propriétés physico-chimiques des catalyseurs et leurs capacités à produire des radicaux. Cette approche permet de comparer les performances des catalyseurs et améliorer ainsi leurs efficacités photocatalytiques dans les trois domaines d'irradiations étudiées.

3.1. Propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques

Plusieurs techniques de caractérisation ont été employées pour analyser les catalyseurs élaborés. Des Diffractogrammes des Rayons X (DRX) ainsi que des observations de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) sur les nanoparticules sont réalisés pour tous les catalyseurs synthétisés. D'autres techniques telles que la Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie UV-Vis ont également été utilisées. Ces caractérisations sont nécessaires, d'une part pour déterminer les propriétés physico-chimiques des catalyseurs, et d'autre part pour optimiser leurs conditions de synthèse. Cette approche a été appliquée systématiquement à tous les catalyseurs étudiés, mais seulement un ou deux catalyseurs par catégorie ou par famille sont présentés.

3.1.1. Propriétés structurales : DRX

Les analyses structurales des catalyseurs ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X sur l'ensemble des poudres synthétisées. Une sélection préalable de poudres a été effectuée pour représenter les différentes catégories de matériaux : catégories des disulfures, des sulfures et des oxydes. Celle-ci ne prend pas en compte le catalyseur ZnO. La *Figure 3.1* présente les diffractogrammes des rayons X de ces matériaux. Ces diffractogrammes représentent deux poudres différentes appartenant à une même catégorie de matériau : la catégorie des disulfures (CuInSe₂ et MoS₂), la catégorie des sulfures (ZnS et CuS) et la catégorie des oxydes (In₂O₃ et SnO₂).

Pour tous ces catalyseurs, les pics principaux de diffraction sont en accord avec les diffractogrammes des rayons X standards des matériaux issus des fichiers JCPDS et du numéro de la table tels que CuInSe₂ : JCPDS No.40-1487, MoS₂ : JCPDS No.37-1492, ZnS : JCPDS No.05-566 et JCPDS No.75-1534, CuS : JCPDS No.06-0464, In₂O₃ : JCPDS No.71-2185 et SnO₂ : JCPDS No.41-1445. De plus, aucune raie de diffraction caractéristique de phases secondaires n'a été détectée dans ces catalyseurs. Ces diffractogrammes des rayons X confirment que les catalyseurs synthétisés sont cristallins et purs. La taille des cristallites calculée à partir de l'équation de Scherrer (**Équation 2.3, cf. chapitre 2, sous-section 2.2.4.1**) varie de 20 nm à 300 nm. Notons que ces analyses ont été menées sur tous les catalyseurs synthétisés appartenant à ces trois catégories de matériaux (**Annexe 1**). Les observations et conclusions qui se sont dégagées sont identiques.

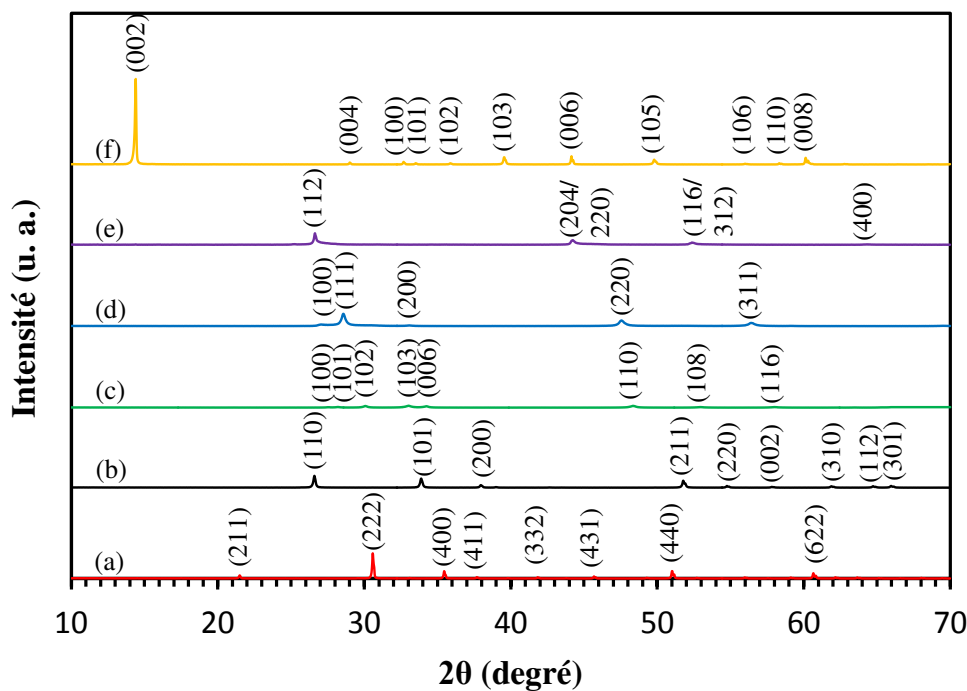


Figure 3.1 : Diffractogrammes des rayons X de nanoparticules sélectionnés pour différents catalyseurs (a) In_2O_3 , (b) SnO_2 , (c) CuS , (d) ZnS , (e) $CuInSe_2$ et (f) MoS_2

Des analyses structurales ont également été effectuées par DRX sur les poudres de ZnO. La structure des poudres d'aérogel de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, Ca, Al, Mn, P et Ce), synthétisées par voie sol-gel en conditions supercritiques de séchage et recuites sous air à 500 °C, a été étudiée pour différentes concentrations en x variant de 0 à 0,10. Les diffractogrammes des rayons X sont présentés sur la **Figure 3.2**. Les principales raies de diffraction sont indexées comme étant des réflexions des plans de ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) correspondant respectivement aux angles de diffractions à $2\theta = 31,82^\circ$, $34,47^\circ$, $36,30^\circ$, $47,59^\circ$, $56,64^\circ$, $62,90^\circ$, $66,42^\circ$, $67,99^\circ$ et $69,13^\circ$ [Peng 2006; Krithiga 2009; Djessas 2014]. Les paramètres de maille $a = 3,242 \text{ \AA}$ et $c = 5,193 \text{ \AA}$, ont été déterminés à partir des raies de diffraction (100) et (002) (**cf. chapitre 2, sous sous-section 2.2.4.1**). Pour tous les échantillons de $Zn_{1-x}M_xO$, les positions et les intensités relatives des pics de diffraction sont en accord avec le diffractogramme des rayons X standard de la poudre de ZnO (JCPDS No.36-1451) présenté dans le **chapitre 2** sur la **Figure 2.15**.

Ainsi, les résultats obtenus confirment que l'ensemble des composés synthétisés ZnO dopé et allié cristallise dans une structure hexagonale wurtzite du ZnO (groupe spatial $P6_3mc$), dont les paramètres de maille : $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$ sont identiques à ceux rapportés dans la littérature [Heller 1950; Reeber 1970].

3.1. Propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques

Notons également qu'aucune phase secondaire n'a été détectée qui pourrait indiquer la présence d'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) ou d'oxyde [Ada 2008; Brouri 2011]. Ce résultat montre que les atomes des éléments chimiques M dopés et alliés sont présents dans la matrice du ZnO et que les catalyseurs synthétisés sont purs. En revanche, pour le catalyseur $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$, indépendamment de la phase du ZnO, une phase secondaire apparaît. Cette dernière a été identifiée et attribuée au précurseur de calcium utilisé lors de la synthèse, le CaSO_4 [Swanson 1953; Bezou 1995].

La taille moyenne des cristallites, calculée à partir de l'équation de Scherrer (Équation 2.3, cf. chapitre 2, sous sous-section 2.2.4.1.), varie entre 20 et 50 nm. Ces résultats sont cohérents avec ceux donnés par Omri et al. [Omri 2016]. La taille moyenne calculée des cristallites de ZnO synthétisé par voie sol-gel est comprise entre 33 et 52 nm. Par conséquent, la présence d'éléments chimiques dans la matrice du ZnO ne modifie ni la structure, ni la taille des catalyseurs synthétisés.

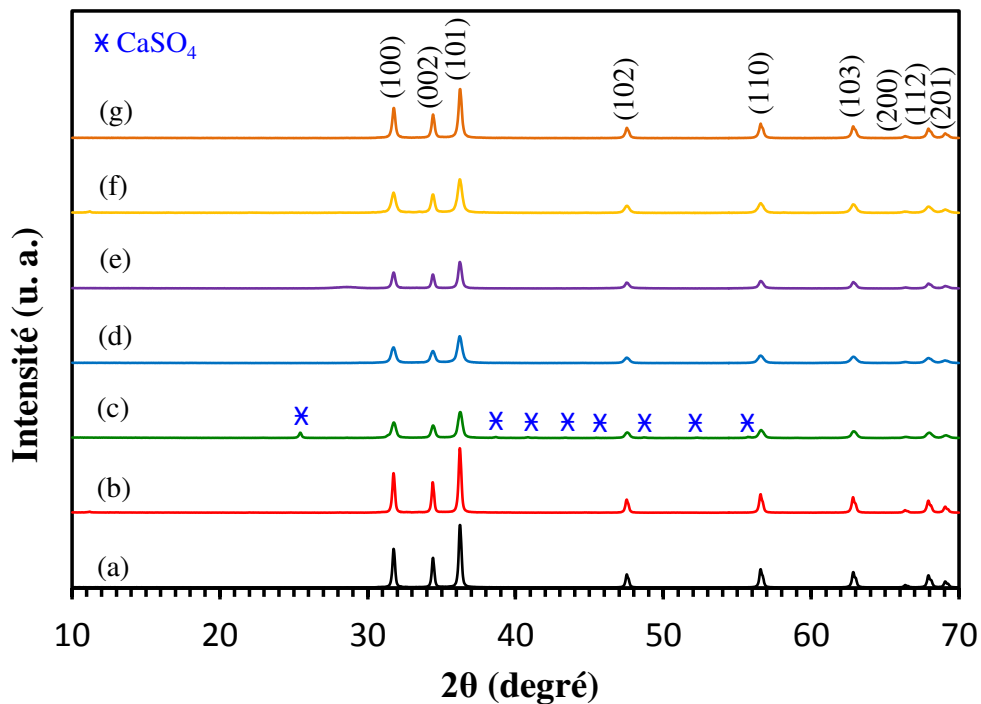


Figure 3.2 : Diffractogrammes des rayons X de nanoparticules sélectionnées par famille d'élément pour différents catalyseurs synthétisés par le procédé sol-gel et recuit sous air à 500 °C (a) ZnO, (b) $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}$, (c) $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$, (d) $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$, (e) $\text{Zn}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}$, (f) $\text{Zn}_{0,99}\text{P}_{0,01}\text{O}$ et (g) $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$

3.1.2. Propriétés morphologiques : MEB

Des observations au Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ont également été réalisées sur tous les nanocatalyseurs synthétisés afin d'évaluer l'évolution de la morphologie et de la taille des cristallites. La **Figure 3.3** regroupe les images obtenues sur les nanopoudres de CuInSe_2 , MoS_2 , CuS , ZnS , In_2O_3 et SnO_2 présélectionnées afin de représenter les catégories de matériau. Les images **a** et **b** de la **Figure 3.3** montrent que les catalyseurs appartenant à la catégorie des disulfures présentent des cristallites en forme de feuillets. Cette morphologie est également observée pour les catalyseurs de la catégorie des sulfures (**Figure 3.3.c** et **d**). En revanche, pour les catalyseurs de la catégorie des oxydes, la forme des cristallites est tétraogonale voire quasi-sphérique (**Figure 3.3.e** et **f**). Ainsi, les formes de cristallites semblent être caractéristiques des catégories d'appartenance des catalyseurs. Dans la littérature, ces morphologies ont également été observées pour les catalyseurs appartenant aux catégories des disulfures et des sulfures [Li 2010; Hu 2011] et pour la catégorie des oxydes [Chen 2008; Wang 2014]. Comme on peut le voir sur la **Figure 3.3**, suivant la catégorie et le catalyseur, la taille des cristallites varie de 50 nm à 2 μm de longueur et de 10 à 700 nm d'épaisseur. Ces résultats concordent avec ceux de DRX présentés précédemment.

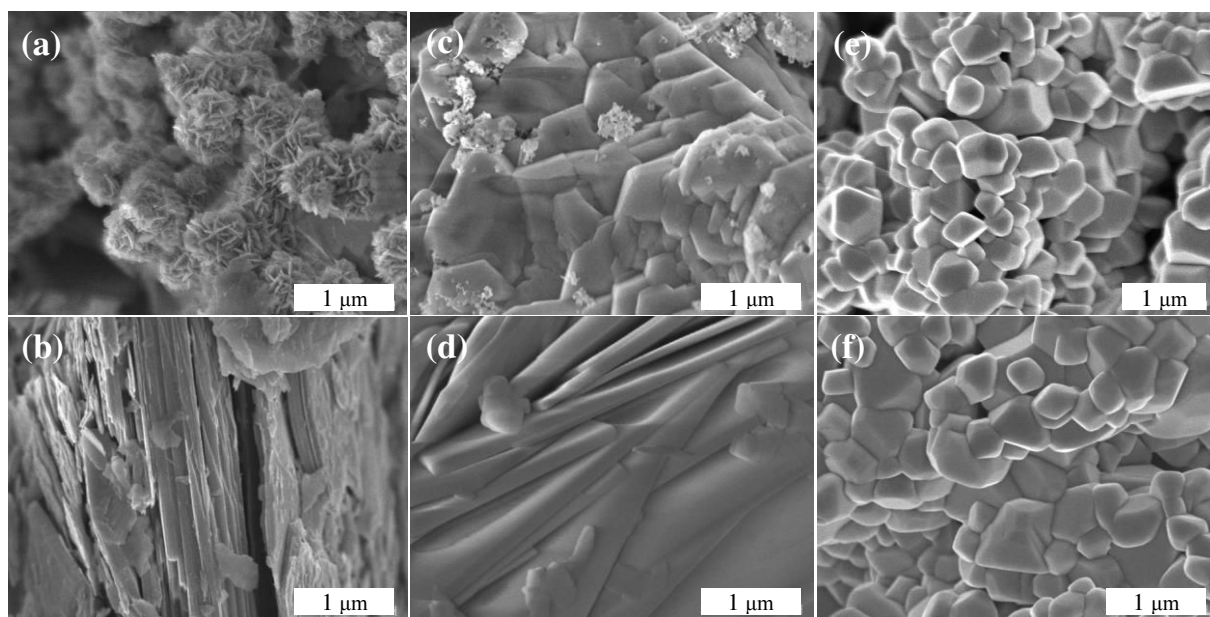


Figure 3.3 : Images MEB des poudres de CuInSe_2 (a), de MoS_2 (b), de CuS (c), de ZnS (d), d' In_2O_3 (e) et de SnO_2 (f)

Par ailleurs, cette étude a été complétée avec les poudres de ZnO associées à des éléments chimiques dopants afin de voir si la présence de ces éléments dans la matrice du ZnO modifiait la forme et la taille des particules.

3.1. Propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques

Des caractérisations MEB ont été réalisées à différents grossissements pour toutes les poudres synthétisées de ZnO dopées et alliées. Les images sur la **Figure 3.4** montrent les poudres nanométriques de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, Ca, Al, Mn, P et Ce) synthétisées par voie sol-gel dans les mêmes conditions d'élaboration à différentes concentrations en x variant de 0 à 0,10 et recuites à 500 °C. Ces dernières représentent un élément chimique dopé par famille. On constate une agglomération de nanoparticules constituées de cristallites de forme principalement quasi-sphérique avec une distribution de taille de particules relativement faible et homogène centrée sur 45 nm. Cependant, pour les **Figure 3.4.g, i et k**, une forme de cristallite hexagonale est observable. La taille des cristallites pour les poudres nanométriques de ZnO associées à différentes familles d'éléments chimiques est de l'ordre de 20 à 70 nm. Les résultats sont en accord avec ceux de DRX (présentés dans le **chapitre 3, sous-section 3.1.1**). Il est important de noter que la forme de la cristallite dépend de la nature de l'élément allié utilisé lors de la synthèse.

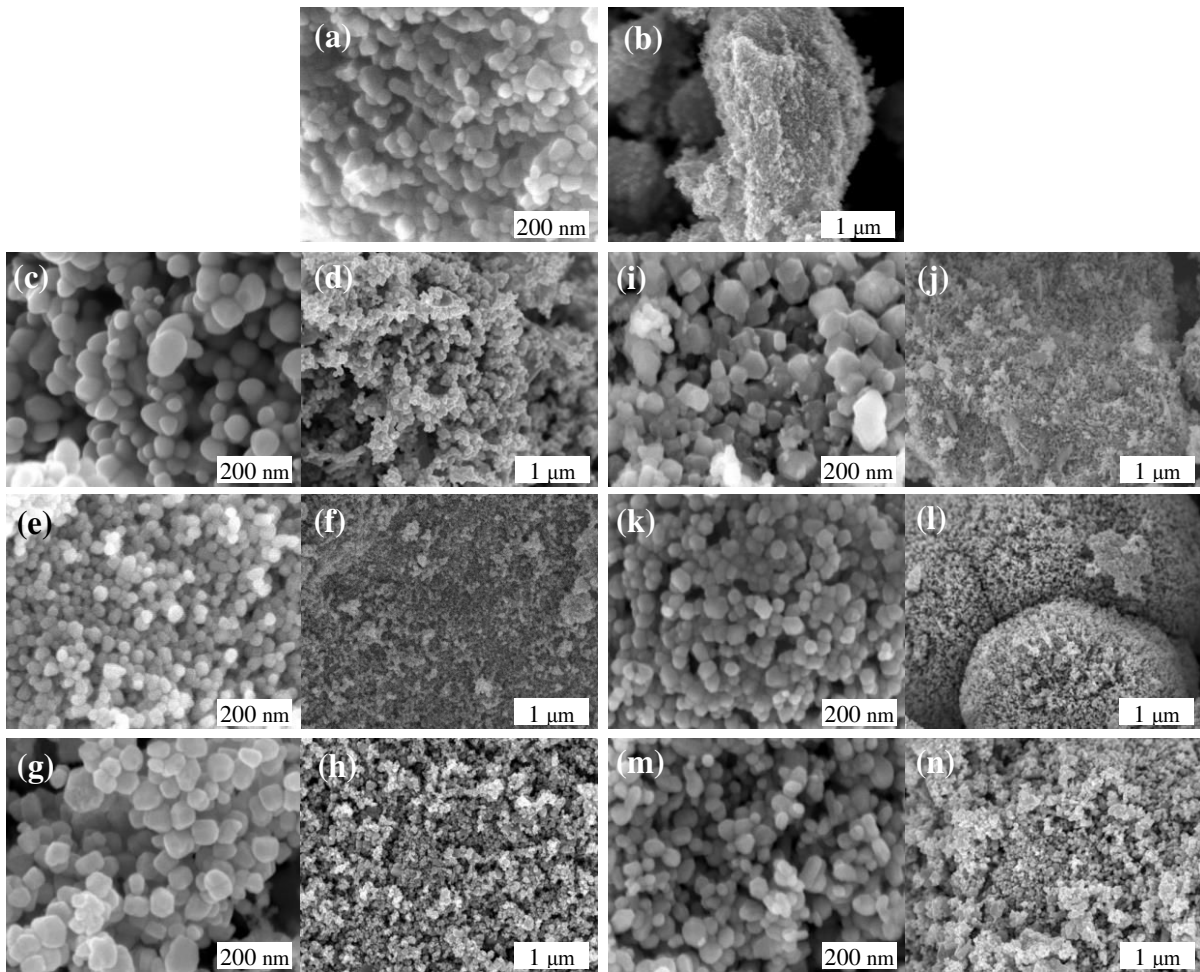


Figure 3.4 : Images MEB des différents nanocatalyseurs synthétisés et recuits sous air à 500 °C (a,b) ZnO, (c, d) $Zn_{0,98}Li_{0,02}O$, (e, f) $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$, (g,h) $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$, (i, j) $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$, (k, l) $Zn_{0,99}P_{0,01}O$ et (m, n) $Zn_{0,95}Ce_{0,05}O$

3.1.3. Propriétés chimiques : EDS

Pour identifier les éléments contenus dans les poudres synthétisées et déterminer leurs compositions, une analyse chimique a été réalisée sur les catalyseurs de CuInSe_2 , MoS_2 , CuS , ZnS , In_2O_3 et SnO_2 . Les spectres d'analyse EDS représentés sur la **Figure 3.5** montrent clairement la présence des éléments chimiques qui constituent les catalyseurs synthétisés sans aucun élément étranger aux matériaux.

En tenant compte de l'erreur instrumentale de $\pm 1\%$, les compositions chimiques élémentaires des différents éléments constituant les nanocatalyseurs présentées dans le **Tableau 3.1** sont proches de la stœchiométrie.

À titre d'exemple, pour le catalyseur CuInSe_2 (CIS), les rapports atomiques des éléments cuivre, d'indium et sélénium sont proches de la stœchiométrie, c'est-à-dire 25 : 25 : 50.

Ainsi, dans ces conditions d'élaboration des catalyseurs, aucun élément étranger aux matériaux étudiés n'est mis en évidence par l'analyse chimique et aucune phase secondaire n'est identifiée sur les diffractogrammes des rayons X (cf. **chapitre 3, section 3.1.1**). Cela implique que les catalyseurs sont relativement purs.

3.1. Propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques

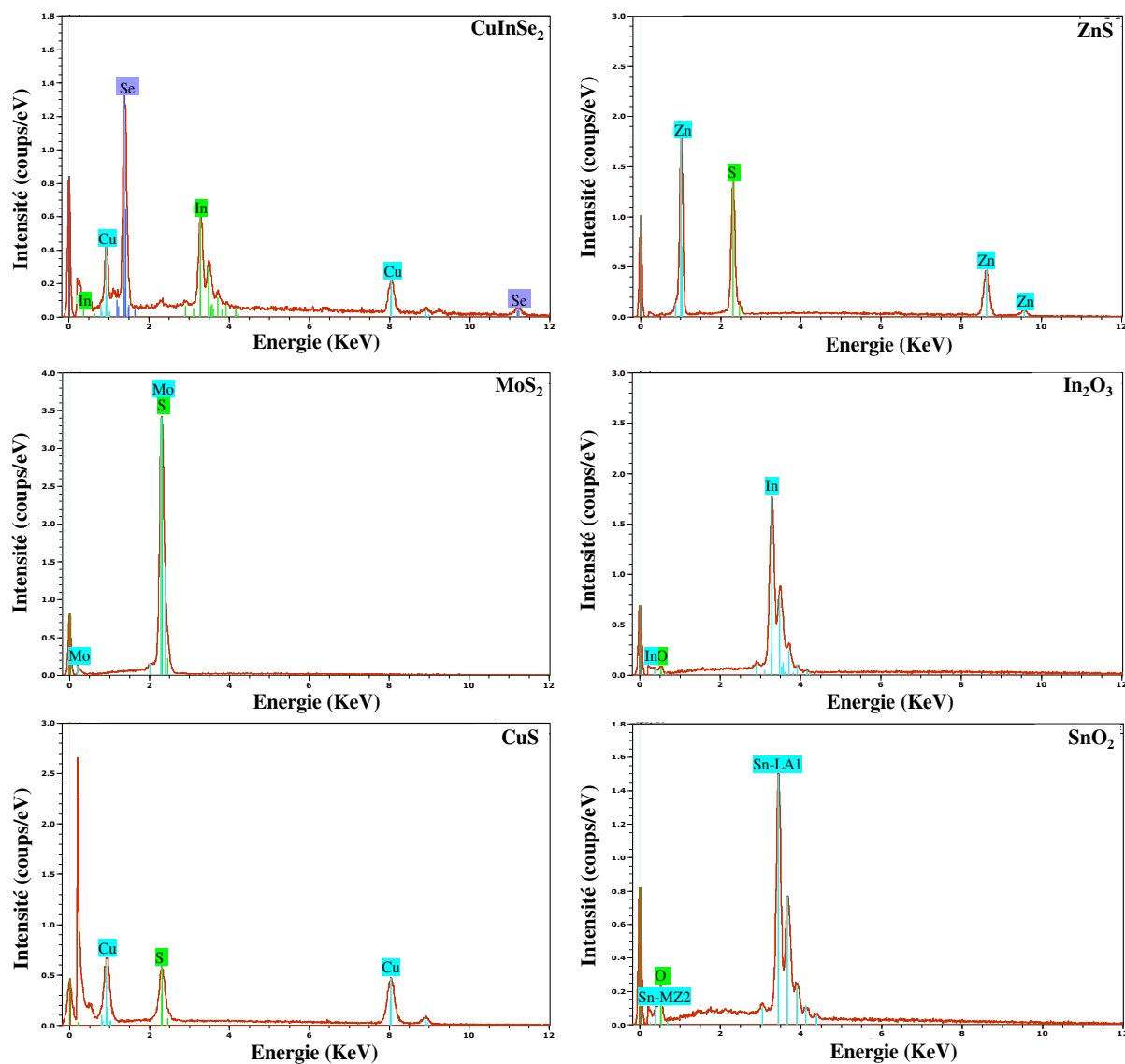


Figure 3.5 : Spectres EDS des nanocatalyseurs synthétisés : CuInSe₂, MoS₂, CuS, ZnS, In₂O₃ et SnO₂

Catalyseur	Composition chimique élémentaire (at.%)
CuInSe ₂	Cu : 27,10 In : 23,93 Se : 48,97
MoS ₂	Mo : 33,25 S : 66,75
CuS	Cu : 51,14 S : 48,86
ZnS	Zn : 51,22 S : 48,78
In ₂ O ₃	In : 36,59 O : 63,41
SnO ₂	Sn : 34,62 O : 65,38

Tableau 3.1 : Composition chimique élémentaire des nanocatalyseurs synthétisés : CuInSe₂, MoS₂, CuS, ZnS, In₂O₃ et SnO₂

En ce qui concerne l'analyse chimique réalisée sur les nanocatalyseurs de ZnO alliés avec les éléments chimiques, les spectres d'analyse EDS révèlent la présence des raies d'émission du zinc, de l'oxygène et surtout celles des éléments alliés (**Figure 3.6** et **Annexe 2**). Cela confirme la présence de l'élément allié dans le matériau synthétisé. Cependant, pour le catalyseur de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$, une raie d'émission supplémentaire de soufre est observée.

Par ailleurs, d'autres compositions chimiques ont été obtenues sur les poudres nanométriques de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, Ca, Al, Mn, P et Ce) synthétisées à différentes concentrations en x variant de 0 à 0,10 et recuites à 500 °C. Elles montrent que les pourcentages atomiques des éléments chimiques Ca, Al, Mn, P et Ce sont en accord avec les conditions de synthèse préalablement choisies, à savoir de 10 %, 3 %, 5 %, 1 % et 5 % à 1 % près respectivement. En revanche, pour le catalyseur $Zn_{0,98}Li_{0,02}O$, l'élément chimique (Li) est non détectable et non quantifiable par EDS. Néanmoins, le lithium est un élément chimique léger émettant des photons trop peu énergétiques pour pouvoir être détectés par notre système d'analyse.

Les valeurs des compositions chimiques élémentaires sont reportées dans le **Tableau 3.2** et en **Annexe 2**. Il ressort que la majorité des atomes des éléments alliés substituent aux sites interstitiels de zinc dans la matrice de ZnO. Aucune impureté n'est présente dans les catalyseurs synthétisés indiquant la qualité de la synthèse et la pureté des échantillons, excepté pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$. Ce dernier présente un élément chimique supplémentaire, le soufre. La présence de cet élément est issue du précurseur de calcium $CaSO_4$ utilisé lors de la synthèse de ce catalyseur. En tenant compte de l'ordre de grandeur de l'erreur instrumentale $\pm 1\%$, les nanoparticules de $Zn_{1-x}M_xO$ sont quasi-stœchiométriques, hormis pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX.

3.1. Propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques

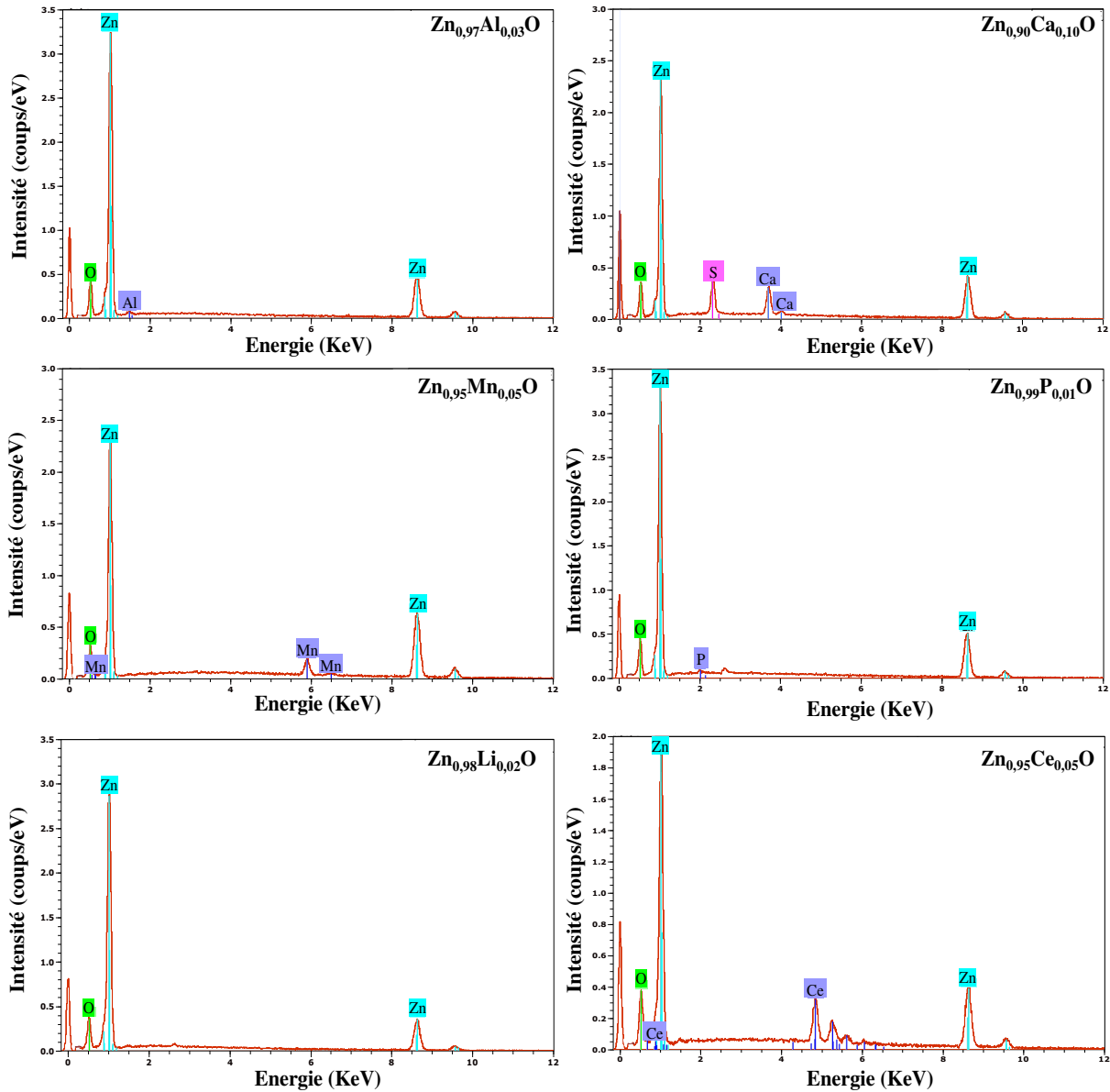


Figure 3.6 : Spectres EDS des nanocatalyseurs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$, $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$, $Zn_{0,98}Li_{0,02}O$, $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$, $Zn_{0,99}P_{0,01}O$ et $Zn_{0,95}Ce_{0,05}O$ synthétisés par voie sol-gel associée à un séchage dans des conditions supercritiques et recuits sous air à 500 °C

Catalyseur	[M]/[Zn]	Zinc (at.%)	Oxygène (at.%)	Composition at. des éléments M (at.%)
ZnO	0	49,56	50,44	-
$Zn_{0,97}Al_{0,03}O$	0,03	47,67	50,77	Al : 1,56
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$	0,06	45,41	51,61	Mn : 2,98
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O$	-	46,32	53,68	Li : -
$Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	0,12	44,08	44,47	Ca : 5,55 S : 5,90
$Zn_{0,99}P_{0,01}O$	0,01	50,02	49,33	P : 0,65
$Zn_{0,95}Ce_{0,05}O$	0,06	47,05	50,20	Ce : 2,75

Tableau 3.2 : Composition chimique élémentaire des nanocatalyseurs de ZnO et de $Zn_{1-x}M_xO$ tels que : $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$, $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$, $Zn_{0,98}Li_{0,02}O$, $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$, $Zn_{0,99}P_{0,01}O$ et $Zn_{0,95}Ce_{0,05}O$ synthétisés par voie sol-gel associée à un séchage dans des conditions supercritiques et recuits sous air à 500 °C

3.1.4. Propriétés optiques, structure électronique de bande d'énergie : Spectrophotométrie UV-Vis-PIR

Pour déterminer les propriétés optiques des catalyseurs élaborés, des mesures optiques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-PIR muni d'une sphère intégrante, dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 1000 nm. Ces analyses consistent à mesurer d'une part l'absorbance des nanocatalyseurs en suspension dans l'eau tels que CuInSe₂, CuInS₂, CuS et SnS, et d'autre part la réflectance des nanocatalyseurs compactés WS₂, MoS₂, ZnS, CdS, SnO₂, ZnO, In₂O₃, WO₃, MgO et P25. Ces mesures d'absorbance et de réflectivité sur les catalyseurs synthétisés permettent de déduire leur énergie de bande interdite (Énergie de gap optique). Cette dernière est liée à l'énergie du photon incident $h\nu$ comme décrit par l'Équation 3.1 (cf. chapitre 2, sous sous-section 2.2.6.1.) [Tauc 1966].

$$(\alpha_{\text{abs}h\nu})^n = C_{\text{Tauc}}(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 3.1}$$

Avec, α_{abs} le coefficient d'absorption (cm^{-1}), C_{Tauc} la constante spécifique du matériau (sans unité), E_g l'énergie de la bande interdite (eV) et n est égale soit à $\frac{1}{2}$ pour une transition indirecte ou soit à 2 pour une transition directe. À partir de l'Équation 3.1, l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe à $(\alpha_{\text{abs}h\nu})^n = 0$ est obtenue en représentant $(\alpha_{\text{abs}h\nu})^n$ en fonction de l'énergie du photon incident afin de déterminer l'énergie de la bande interdite.

La *Figure 3.7.a* représente la variation de $(\alpha_{\text{abs}h\nu})^2$ et de $(\alpha_{\text{abs}h\nu})^{1/2}$ des catégories de catalyseurs synthétisés : disulfures (CuInSe₂ et MoS₂), sulfures (CuS et ZnS) et oxydes (SnO₂ et In₂O₃) en fonction de l'énergie des photons incidents. Il en ressort que les nanoparticules de MoS₂ et de ZnS présentent des gaps optiques indirects estimés à 1,70 eV et 3,72 eV respectivement. A contrario, les catalyseurs CuInSe₂, CuS, SnO₂ et In₂O₃ sont des matériaux à gap direct. Les valeurs des énergies de leurs bandes interdites sont respectivement égales à 1,05 eV, 1,74 eV, 3,90 eV et 3,54 eV. Les valeurs de gaps optiques obtenues sont en accord avec celles issues de la littérature [Ahmed 2011; Hu 2011; Wang 2014; Chou 2015; Mendil 2016]. Cependant, l'énergie de gap optique pour le CuS est légèrement supérieure. Saranya et al. rapportent que l'énergie de gap optique du CuS synthétisé par voie hydrothermale est de 1,64 eV [Saranya 2014]. Les énergies de gap optique déterminées pour tous les catalyseurs, sont présentées dans le *Tableau 3.3* en tenant compte de l'erreur instrumentale et de calcul $\pm 0,03$ eV. La couleur des nanocatalyseurs obtenus est indicateur du domaine d'absorbance (*Figure 3.7.b*).

3.1. Propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques

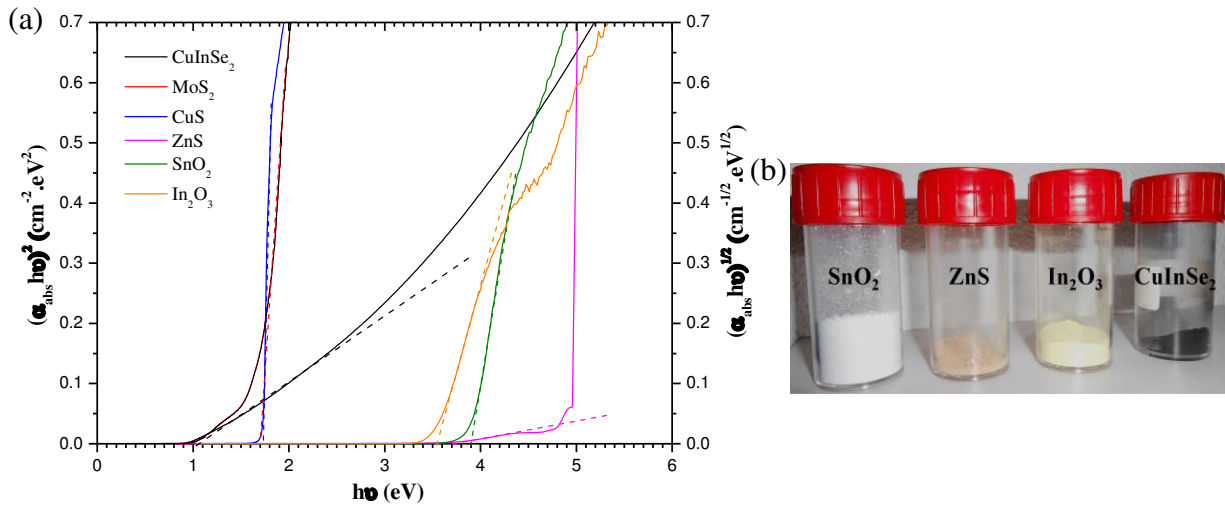


Figure 3.7 : (a) Variation de $(\alpha_{abs}h\nu)^2$ et de $(\alpha_{abs}h\nu)^{1/2}$ des catalyseurs en fonction de l'énergie des photons incidents : $CuInSe_2$ (—), MoS_2 (—), CuS (—), ZnS (—), SnO_2 (—) et In_2O_3 (—) et (b) photographies des nanocatalyseurs synthétisés : SnO_2 , ZnS , In_2O_3 et $CuInSe_2$

Catalyseur	Énergie de gap optique (eV)	Longueur d'onde (nm)
P25	3,21	386,29
$CuInSe_2$	1,05	1180,95
$CuInS_2$	1,47	843,53
WS_2	1,30	953,84
MoS_2	1,70	729,41
SnS	1,34	925,37
CdS	2,42	512,39
ZnS	3,72	333,33
CuS	1,74	712,64
SnO_2	3,90	317,94
In_2O_3	3,54	350,28
WO_3	2,75	450,90
MgO	5,80	213,79
ZnO	3,34	371,25

Tableau 3.3 : Énergie de gap optique des nanocatalyseurs élaborés et leur longueur d'onde associée

Les propriétés d'absorption UV-Vis-PIR ont également été analysées sur les poudres de ZnO associées à différents éléments chimiques appartenant à différentes familles en vue d'étudier l'influence de la nature de l'élément dopant sur les propriétés optiques.

Les spectres de réflectivité obtenus sur les nanocatalyseurs compactés, à partir du spectrophotomètre muni de la sphère intégrante, et la variation de $(\alpha_{\text{abs}}h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents pour les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ (M : Ca, Al, Li, Mn, P et Ce) sont représentés respectivement sur les **Figure 3.8.a** et **b**. Ces nanocatalyseurs sont synthétisés par voie sol-gel à différentes concentrations en x variant de 0 à 0,10 et recuits à 500 °C.

Les spectres de réflectivité montrent une absorption totale dans le domaine de l'UV, quel que soit l'élément dopant. En revanche, dans le domaine du visible, les catalyseurs $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ et $\text{Zn}_{0,99}\text{P}_{0,01}\text{O}$ n'absorbent que 30 % du signal. Les catalyseurs $\text{Zn}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}$, ZnO et $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ quant à eux absorbent environ 40 %, 50 % et 80 % respectivement.

Les énergies de gap optique de ces poudres nanométriques à base de ZnO sont également déterminées à partir de la variation de $(\alpha_{\text{abs}}h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents. L'interception de la partie linéaire extrapolée avec l'axe d'énergie, comme illustré sur la **Figure 3.8.b**, rapporte l'intervalle des bandes interdites de chacun des catalyseurs. La linéarité de ces courbes indique également que le type de transitions est direct. Par rapport au ZnO non dopé, les catalyseurs de $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ (M : Ca, Al, Li, Mn, P et Ce) avec x compris entre 0,01 et 0,10, présentent un décalage du bord d'absorption vers le rouge approximativement de 42 nm. Il est important de noter qu'une légère amélioration de l'absorption vers le domaine du visible est constatée en présence de ces éléments dopants insérés dans la matrice de ZnO. Dans la littérature, il a également été démontré que lorsque le ZnO est dopé, les éléments chimiques insérés en faibles pourcentages provoquent un réarrangement des niveaux d'énergie des bandes impliquant une diminution de l'énergie de gap optique [Nakamura 2004; Banerjee 2014; Ibhaddon 2014; Samadi 2015]. Les énergies de gaps optiques des composés $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$, ZnO , $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,99}\text{P}_{0,01}\text{O}$ et $\text{Zn}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}$ sont comprises entre 3,24 eV et 3,34 eV. Les valeurs d'énergie de gap optique déterminées pour tous les catalyseurs ZnO dopés avec différentes familles d'éléments en tenant compte de l'erreur instrumentale et de calcul ($\pm 0,03$ eV) sont rapportées dans le **Tableau 3.4**. Elles sont relativement proches des valeurs issues de la littérature. En effet, Shi et al. démontrent que le $\text{Zn}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}$ synthétisé par voie sol-gel a une énergie de gap optique de 3,31 eV [Shi 2012]. Benhebal et al. rapportent des valeurs d'énergie de gap optique de 3,26 eV, 3,19 eV et 3,17 eV pour ZnO , $\text{Zn}_{0,90}\text{K}_{0,10}\text{O}$ et $\text{Zn}_{0,90}\text{Na}_{0,10}\text{O}$ synthétisés par voie sol-gel [Benhebal 2012].

3.1. Propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques

Omri et al. montrent que les nanoparticules de ZnO synthétisées par voie sol-gel et recuites à 250 °C possèdent une énergie de gap optique de 3,34 eV [Omri 2014]. Notons également que la variation des énergies de gaps optiques obtenues, référencée dans le **Tableau 3.4**, est relativement faible de l'ordre de 0,34 eV. La nature des éléments dopants a un effet minime sur les propriétés optiques du ZnO. Il est important de noter qu'une faible diminution de l'énergie de gap optique permet de décaler faiblement l'absorption vers le domaine du visible.

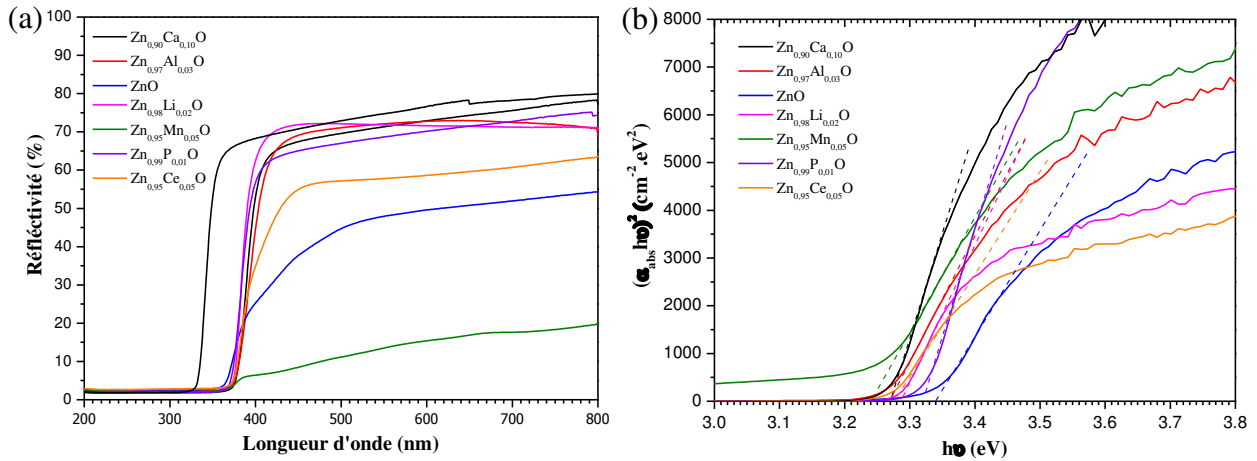


Figure 3.8 : Spectres de réflectivité (a) et variation de $(\alpha_{abs} \cdot hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents (b) des nanocatalyseurs de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ (—), $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ (—), ZnO (—), $Zn_{0,98}Li_{0,02}O$ (—), $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ (—), $Zn_{0,99}P_{0,01}O$ (—) et $Zn_{0,95}Ce_{0,05}O$ (—) recuits sous air à 500 °C

Catalyseur	Énergie de gap optique (eV)	Longueur d'onde (nm)
ZnO	3,34	371,25
$Zn_{0,95}Na_{0,05}O$	3,24	382,71
$Zn_{0,90}Na_{0,10}O$	3,25	381,53
$Zn_{0,95}K_{0,05}O$	3,22	385,09
$Zn_{0,90}K_{0,10}O$	3,23	383,90
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O$	3,29	376,89
$Zn_{0,80}Li_{0,20}O$	3,20	387,50
$Zn_{0,995}Fe_{0,005}O$	3,26	380,36
$Zn_{0,95}V_{0,05}O$	3,28	378,04
$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	3,30	375,75
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	3,28	378,04
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$	3,24	382,71
$Zn_{0,90}Mn_{0,10}O$	3,23	383,90
$Zn_{0,95}Ca_{0,05}O$	3,28	378,04
$Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	3,27	379,20

Catalyseur	Énergie de gap optique (eV)	Longueur d'onde (nm)
Zn _{0,95} Mg _{0,05} O	3,28	378,04
Zn _{0,90} Mg _{0,10} O	3,00	413,33
Zn _{0,995} Al _{0,005} O	3,29	376,89
Zn _{0,97} Al _{0,03} O	3,27	379,20
Zn _{0,99} In _{0,01} O	3,29	376,89
Zn _{0,93} In _{0,07} O	3,26	380,36
Zn _{0,90} In _{0,10} O	3,25	381,53
Zn _{0,99} P _{0,01} O	3,32	373,49
Zn _{0,95} Ce _{0,05} O	3,28	378,04
Zn _{0,90} Ce _{0,10} O	3,26	380,36

Tableau 3.4 : Énergie de gap optique des nanocatalyseurs de ZnO et ZnO dopés avec différents éléments chimiques et leur longueur d'onde associée

3.2. Conditions de mesure photocatalytique

Cette section a pour objectif de définir les conditions de mesure photocatalytique sous rayonnement UV, visible et solaire des photocatalyseurs synthétisés. La finalité est de réaliser une série d'expérimentations sur l'ensemble des catalyseurs synthétisés dans des conditions d'irradiation artificielles contrôlées afin de comparer et d'évaluer leur efficacité photocatalytique. Les efficacités des nanocatalyseurs dépendent évidemment de leurs capacités à absorber la lumière afin d'initier la photo-réaction. La quantité de photons absorbés est donc une information fondamentale pour définir les performances des catalyseurs. À cette fin, un montage optique est dédié à la mesure des propriétés optiques des poudres en suspension [Herrmann 1999; Correia 2011; Janin 2011; Plantard 2014]. L'objectif est de définir la quantité optimale de catalyseurs permettant d'absorber la totalité du rayonnement. La seconde étape consiste à mettre en place un banc de mesure photocatalytique solaire afin de comparer et d'évaluer les performances des catalyseurs synthétisés sous irradiation UV, visible et solaire. La finalité est d'établir une corrélation entre les propriétés de structures des catalyseurs et les performances photocatalytiques.

3.2.1. Banc de mesure optique

L'objectif est de définir la concentration dite optimale de chaque photocatalyseur en poudre utilisé au sein du réacteur photocatalytique. Pour ce faire, une corrélation est établie entre la concentration du catalyseur et sa capacité à adsorber le rayonnement incident. Une poudre mise en suspension génère des phénomènes de diffraction et de diffusion de flux photonique incident. Ainsi, pour déterminer les flux, qu'ils soient incidents, diffus ou réfléchis, un banc de mesure optique a été couplé à une sphère intégrante (**Figure 3.9**). Ce dispositif est associé à une source lumineuse de type Newport/Oriel simulant une irradiation solaire d'une puissance de 1000 W.m^{-2} , sur une plage de longueur d'onde allant de 250 à 2500 nm.

La sphère intégrante est positionnée en face arrière de la cellule afin de collecter le rayonnement diffus et collimaté. La surface interne de cette sphère est revêtue d'une couche de sulfate de baryum, matériau réfléchissant ($> 95 \%$ pour $\lambda > 250 \text{ nm}$). Elle est couplée à l'aide d'une fibre optique (diamètre $230 \mu\text{m}$) à un spectrophotomètre Ocean optics HR4000 permettant de mesurer le flux collecté par la sphère à une longueur d'onde donnée ou sur une plage spectrale donnée à savoir UV ou visible.

Ce dispositif est calibré avant chaque série de mesures par l'intermédiaire d'une lampe de calibration connectée directement sur l'entrée de la fibre optique. La gamme spectrale caractéristique du spectrophotomètre utilisé s'étend sur des longueurs d'onde allant de 250 à 1100 nm. Ce domaine spectral ne représente pas la totalité du spectre solaire, mais permet d'étudier les principaux domaines d'intérêts en photocatalyse, à savoir le domaine de l'UV, du visible et du proche infrarouge.

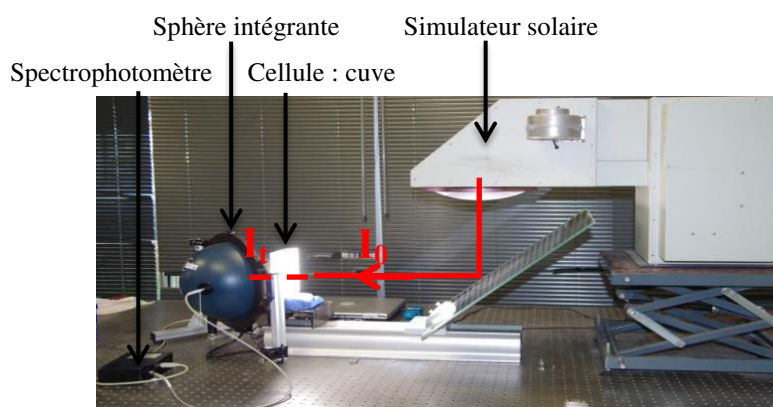


Figure 3.9 : Banc de mesure optique constitué d'un simulateur solaire, d'une cellule, d'une sphère intégrante et d'un spectrophotomètre

Le bilan sur les flux entrants et sortants de la cellule de mesure contenant les poudres en suspension permet de déterminer les propriétés optiques de chacun des catalyseurs comme la transmission et l'absorption. Via ce banc optique, des mesures de transmission ont été réalisées dans le domaine de l'UV et du visible (250 à 800 nm) sur les nanocatalyseurs synthétisés. Cela a pour but de déterminer la concentration nécessaire pour absorber la totalité du rayonnement incident. Pour ce faire, des suspensions de nanoparticules de SnO₂, d'In₂O₃, de CuInSe₂, de CuInS₂, de WS₂, de MoS₂, de SnS, de CdS, de CuS, de ZnS, de P25 et de ZnO dopé et/ou allié ont été préparées avec des concentrations allant de 0,1 g.L⁻¹ à 10 g.L⁻¹. Ces suspensions sont maintenues sous agitation pour homogénéiser la suspension. Les suspensions sont ensuite placées dans une cellule de mesure (cuve de 2 cm de trajet optique) positionnée à l'entrée de la sphère intégrante (**Figure 3.9**).

La loi de Beer-Lambert, couramment utilisée dans la littérature pour définir la transmission, n'est pas applicable au catalyseur en suspension étant donné que le milieu est polyphasique. Il est proposé d'utiliser une loi empirique issue d'une modification de la loi de Beer-Lambert [Janin 2011; Plantard 2012]. Elle est exprimée par l'**Équation 3.2** établissant une corrélation entre la transmission et la concentration en catalyseur.

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 1 - \varepsilon(l.C_{\text{Cat}})^m \quad \text{Eq. 3.2}$$

Avec, I_t la densité de flux de lumière transmise (W.m⁻²), I_0 la densité de flux de lumière incidente (W.m⁻²), ε le coefficient d'extinction (L.g⁻¹.cm⁻¹), l l'épaisseur du milieu (cm), C_{Cat} la concentration de catalyseurs en suspension (g.L⁻¹) et m l'exposant caractéristique des propriétés physiques du catalyseur (sans unité).

À partir de ces mesures, les concentrations optimales retenues pour les mesures de photocatalyse sont de 12 g.L⁻¹ pour le CdS, de 10 g.L⁻¹ pour le SnO₂, de 5 g.L⁻¹ pour le CuInSe₂, le MoS₂, l'In₂O₃, le CuS, le SnS, le ZnS et le P25, et de 2,2 g.L⁻¹ pour le CuInS₂ et le WS₂.

Cette étude a également été conduite sur la poudre nanométrique de ZnO synthétisée par voie sol-gel en conditions supercritiques. La **Figure 3.10** présente les mesures de transmission de ZnO non recuit et celles de ZnO recuit à 300 °C et à 500 °C. Les allures des courbes obtenues sont relativement similaires. La transmission diminue en fonction de la concentration en photocatalyseur. Une absorption de 90 % de la densité de flux est atteinte quand le couple $C_{\text{Cat}}.l$ est égal à 10 g.cm.L⁻¹. Cela correspond à une concentration de 5 g.L⁻¹.

Pour des raisons pratiques (quantité de poudres élaborées), cette concentration a été retenue pour toutes les expériences photocatalytiques avec les catalyseurs de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Al, In, P et Ce) synthétisés. Il est à noter que la part de la densité de flux non utilisé, soit environ 10 %, a été considérée dans les expressions des efficacités photocatalytiques. Ce travail en amont permet de travailler dans les mêmes conditions de mesures pour tous les catalyseurs et de maîtriser les quantités de photons utiles.

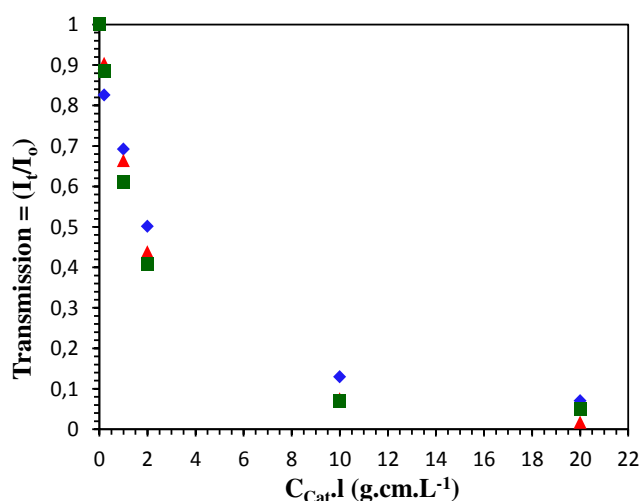


Figure 3.10 : Évolution de la transmission en fonction de la concentration en ZnO non recuit (◆), ZnO recuit sous air à 300 °C (▲) et ZnO recuit sous air à 500 °C (■)

3.2.2. Banc de mesure photocatalytique

Un banc de mesure photocatalytique a été mis en place afin d'évaluer les efficacités de traitement photocatalytique des nanocatalyseurs dans des conditions de rayonnement différents. L'efficacité se définit à partir de la quantité de photons effectifs et du nombre de molécules photo-dégradées. Les photons considérés comme efficaces en photocatalyse sont les photons incidents absorbés à la surface du catalyseur capable d'initier le processus de photoexcitation, c'est-à-dire générer une paire électron-trou provoquant la formation de radicaux de surface. Cette caractéristique prend en compte la source d'irradiation et les conditions de fonctionnement.

Ce banc de mesure comprend une source de rayonnement, des filtres optiques pour contrôler la plage spectrale appliquée et les béciers contenant les suspensions de catalyseur (**Figure 3.11**). La source de rayonnement est un simulateur solaire de type Newport/Oriel de puissance 1000 W. Le faisceau en sortie de la source d'une taille de $152 \times 152 \text{ mm}^2$ (lampe arc court xénon) est uniforme de $\pm 5 \%$ avec un angle de collimation de $\pm 3^\circ$.

Chapitre 3 : Étude de catalyseurs dopés et non dopés photosensibles

La densité de flux du rayonnement de 1000 W.m^{-2} correspond aux conditions de rayonnement reçues approximativement à la surface de la Terre. Le spectre de la source sur la **Figure 3.11.c** illustre le rayonnement émis par le soleil dans l'ultra-violet allant de 250 à 400 nm avec une densité de flux de $55,5 \text{ W.m}^{-2}$, dans le visible s'étendant de 400 à 700 nm avec une densité de flux de $912,9 \text{ W.m}^{-2}$.

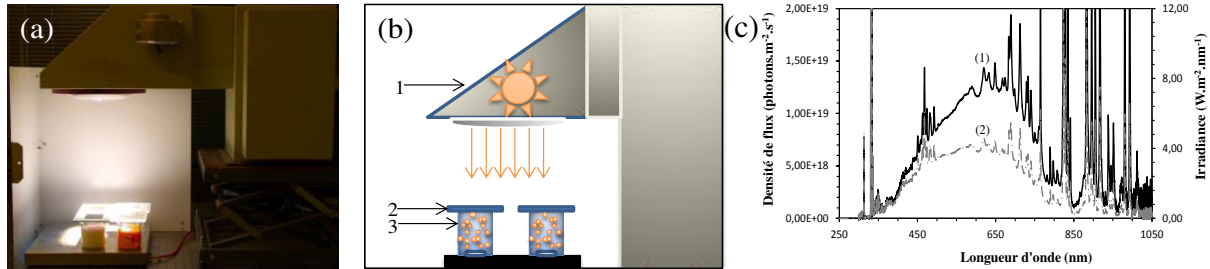


Figure 3.11 : (a) Banc de mesure photocatalytique mis en place, (b) expérimentation mise en place pour dégrader des polluants cibles équipés d'un simulateur solaire (1), de filtres optiques (2) et de quatre béchers contenant les catalyseurs en suspensions (3) et (c) spectre du simulateur solaire Newport/Oriel (1000 W.m^{-2} , spectre solaire AM1.5) en fonction de la densité du flux de photons (1) et de l'irradiance (2)

Afin de maîtriser les caractéristiques spectrales, en particulier la plage de longueurs d'onde efficaces pour la photocatalyse, des filtres optiques (Edmund Optics) sont placés entre le simulateur solaire et le bécher contenant les suspensions (**Figure 3.11.b**). Les spectres correspondants sont représentés sur la **Figure 3.12**. Ils sont définis par des fonctions exprimant la variation de la transmission ($\sigma_{\lambda c}$) sur le domaine de longueurs d'onde considérée (λ_1, λ_2), en fonction de la longueur d'onde (**Équation 3.3**).

$$\sigma_{\lambda c} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\text{filtre}}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) d\lambda} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Avec, I_{filtre} la densité de flux de lumière transmise par le filtre (W.m^{-2}) et I_0 la densité de flux de lumière incidente (W.m^{-2}). Les trois filtres utilisés permettent de travailler soit dans le domaine spectral du visible avec le filtre UV (a), dont la capacité de filtration est d'environ 86,6 % du signal UV avec un $\sigma_{\text{vis}} = 0,134$, soit dans le domaine spectral de l'ultra-violet avec le filtre visible (b), filtrant 90,1 % du signal visible avec un $\sigma_{\text{UV}} = 0,099$, soit dans le domaine solaire avec un filtre parfaitement transparent (c) transmettant 96 % du signal solaire avec un $\sigma_{\text{tot}} = 0,96$ (**Figure 3.12**).

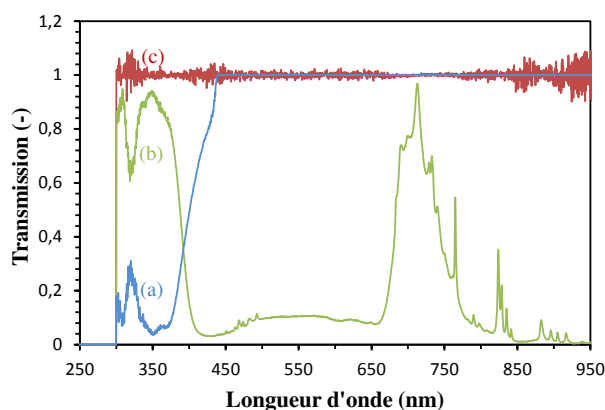


Figure 3.12 : Transmission ($\sigma_{\lambda c}$) du spectre solaire issue du simulateur Newport/Oriel, filtrée avec (a) un filtre UV de domaine spectral de 400-800 nm, (b) un filtre visible de domaine spectral de 250-400 nm et (c) un filtre parfaitement transparent de domaine spectral total

Le banc (**Figure 3.11.a** et **b**) est constitué d'un ensemble de quatre béchers de volume 0,25 litre contenant le polluant cible à une concentration fixée et les nanoparticules en suspension à la concentration optimale (**cf. chapitre 3, sous-section 3.2.1**). L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique. La surface irradiée des béchers est de 0,0025 m². Dans cette étude, le polluant choisi est le pyriméthanil. Il est classé dans la famille des pesticides (**cf. chapitre 1, sous sous-section 1.1.1.1.2**) appartenant au groupe de composés aniline-pyrimidines utilisé comme fongicide (**Figure 3.13**). Ce fongicide permet de lutter contre la pourriture grise sur de nombreuses cultures provoquée par *Botrytis cinerea*. Il n'est pas considéré comme facilement biodégradable : sa demi-vie est estimée à 8,9-21 jours dans l'eau et entre 40 et 121 jours dans l'ensemble du système du corps humain. La dégradation du pyriméthanil est très lente par hydrolyse voire nulle par photolyse.

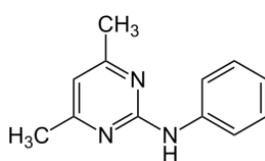


Figure 3.13 : Structure chimique du pyriméthanil

La concentration initiale de pyriméthanil est fixée à 12 mg.L⁻¹ pour chaque expérience de photocatalyse réalisée. L'évolution de la concentration en pyriméthanil a été suivie par spectrophotomètre UV-Vis (Thermo scientific Evolution 600 à double faisceau) réglé à une longueur d'onde d'absorption centrée à 265 nm. Les cuves utilisées sont en quartz avec un chemin optique de 10 mm et un volume de 1 ml. À partir de cette configuration, les mesures d'efficacité photocatalytiques des différents catalyseurs sont évaluées en considérant les conditions d'irradiation telles que l'énergie des photons et la plage spectrale. Les efficacités ainsi définies peuvent être comparées d'un catalyseur à l'autre.

3.2.3. Modèle cinétique

Le but de cette section est de définir les outils pour évaluer les capacités photocatalytiques des catalyseurs synthétisés. Les performances des catalyseurs sont établies en mesurant la cinétique de dégradation du pyriméthanil dans des conditions d'irradiation contrôlée. Le modèle représentatif des évolutions de la concentration en pyriméthanil, quelles que soient les conditions d'irradiation (UV, visible ou solaire), est un modèle cinétique prenant en compte les deux paramètres clefs : la concentration en pyriméthanil et le flux photonique [Correia 2011; 2011a; Plantard 2012]. Il s'agit d'un formalisme visant à regrouper les modèles de la littérature (**cf. chapitre 1. sous-section 1.3.2**). Ce modèle cinétique généralisé, utilisé dans cette étude est donné par l'**Équation 3.4**.

$$r = \frac{dC}{dt} = -\frac{k(I) \cdot C}{1 + \beta \cdot C} = -\alpha \cdot \frac{S_{irr}}{V_T} \frac{I_{ph}^n \cdot C}{1 + \beta \cdot C} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Avec, r la vitesse de dégradation ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), C la concentration en polluant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $k(I)$ la constante de photodégradation (s^{-1}), S_{irr} la surface irradiée du photoréacteur (m^2), V_T le volume total à traiter (L) et $I_{ph}(t)$ la densité de flux de photons ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$). Les trois paramètres variables de cette **Équation 3.4** sont la constante énergétique de dégradation α ($\text{L} \cdot \text{kJ}^{-1}$), l'ordre n de la réaction par rapport au flux photonique (sans unité) et la constante de saturation β ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$). En considérant que la densité de flux photonique influe linéairement (ordre 1) sur la vitesse de la réaction [Plantard 2014], l'expression de la vitesse représentée par l'**Équation 3.4** est linéarisable. Elle s'écrit sous la forme décrite par l'**Équation 3.5**. Ce formalisme permet d'exploiter les résultats expérimentaux et de définir les paramètres cinétiques clefs.

$$f\left(\frac{C}{C_0}, \beta\right) = \ln\left[\frac{C}{C_0}\right] + \beta C_0 \left[\frac{C}{C_0} - 1\right] = -\alpha \cdot \frac{S_{irr}}{V_T} \cdot I_{ph} \cdot t \quad \text{Eq. 3.5}$$

Avec, C_0 la concentration initiale en polluant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) et t le temps (s).

Dans la suite de cette étude, les valeurs des paramètres n , β et α sont obtenues à partir des résultats expérimentaux. Pour cela, la fonction $f\left(\frac{C}{C_0}\right)$ linéarisée est représentée en fonction du flux photonique afin d'obtenir un coefficient de régression linéaire R^2 proche de 1. À partir de cette procédure, le paramètre β est identifié. Ensuite, les pentes des droites obtenues à partir de cette représentation pour différentes irradiations correspondent au coefficient directeur $k(I)$. Ce dernier est défini comme le paramètre α .

3.3. Résultats photocatalytiques

Dans cette section l'efficacité photocatalytique d'un large éventail de photocatalyseurs est évaluée (*Tableau 3.5* et *Tableau 3.6*). Les résultats expérimentaux seront traités selon le domaine d'irradiation contrôlée. Le rayonnement appliqué artificiellement est de type UV, visible et solaire. Il est contrôlé en utilisant des filtres optiques (**cf. chapitre 3, sous-section 3.2.2**) afin de travailler de manière sélective sur le domaine spectral choisi.

Ces expérimentations de dégradation photocatalytique consistent à enregistrer l'évolution de la concentration en fonction du temps d'irradiation jusqu'à dégradation complète de la molécule cible. Ces expérimentations ont été réalisées sur deux groupes de catalyseurs. Le premier groupe est une sélection de catalyseurs représentatifs de catégories de matériaux issus de la littérature tels que le P25 [Sakthivel 2003; Malato 2009; Correia 2011; Elatmani 2013], CuInSe₂, CuInS₂, WS₂ [James 2013], MoS₂ [James 2013], SnS [Tang 2011], CdS [Doong 2001], ZnS [Chen 2013], CuS [Li 2010], SnO₂ [Lin 2008], In₂O₃ [Shchukin 2004], WO₃ [Iliev 2010], MgO [Mageshwari 2013] et ZnO [Dindar 2001; Navarro 2009; Carbajo 2016] afin de couvrir un large panel de catalyseurs. Ainsi, le domaine spectral s'étend de 214 nm à 1181 nm (*Tableau 3.5*). Le deuxième groupe est le ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques pour des concentrations variant de 0 à 0,20 tels que Li [Benhebal 2014], Na [Benhebal 2014], K [Benhebal 2014], Ca, Mg [Ivetić 2014], V [Slama 2011], Mn [Umar 2015], Fe [Ba-Abbad 2013], Co [Bloh 2012], Al, In, P et Ce [Raza 2014] (*Tableau 3.6*). À partir de cette sélection, une étude plus approfondie a été réalisée sur le dopage du ZnO, matériau performant en photocatalyse. Ces éléments chimiques ont été choisis à partir de la littérature suivant les critères de performances photocatalytiques, de la méthode de synthèse sol-gel et de l'innovation apportée par certains éléments non présents dans la littérature.

La finalité de cette étude est double. Il s'agit de dégager des tendances de performances de catalyseur par catégorie de matériaux et par famille d'éléments dopants en vue de corréler l'efficacité des catalyseurs en fonction de sa nature, du dopant associé et du domaine spectral considéré. Ensuite, nous cherchons à améliorer les performances photocatalytiques des catalyseurs. Pour ce faire, il est nécessaire d'une part d'augmenter l'efficacité des catalyseurs dans le domaine de l'UV et d'autre part, exploiter efficacement les photons émis dans le domaine du visible, représentant près de 40 % de la ressource solaire.

3.3.1. Réponse dans le domaine de l'ultra-violet

Actuellement, les semi-conducteurs les plus efficaces en photocatalyse hétérogène ne sont photosensibles qu'au rayonnement UV (cf. **chapitre 1, section 1.4**). Cette part de rayonnement ne représente que 5 % du flux solaire total disponible à la surface de la Terre [Marine 2000]. Dans la littérature, la diversité des catalyseurs étudiée sous rayonnement UV est importante : le ZnO dans la décolorisation photocatalytique du réactif bleu 19, le ZnO dopé Mg, le SnO₂ et le WO₃ pour la dégradation photocatalytique du 4-chlorophénol, le ZnO dopé Mg pour la dégradation de l'alprazolam, le ZnO dopé Cd dans la dégradation de la Rhodamine b et le ZnS pour la dégradation photocatalytique du méthyl orange et du 2,4-dinitrophénol avec comme références celles du catalyseur industriel P25 [Lizama 2002; Lin 2008; Peng 2013; Selvam 2013; Chen 2013; Ivetić 2014]. Les études étant difficilement comparables, il est important d'évaluer la dégradation d'une même molécule cible sous des conditions d'irradiation maîtrisées en présence de catalyseurs synthétisés dans les mêmes conditions. Ainsi, une étude comparative est proposée pour établir les performances des différentes catégories de nanocatalyseurs synthétisés par voie sol-gel. Concernant l'évaluation de performances de catalyseurs, deux axes importants de recherches se dessinent. Le premier axe correspond à une étude portée sur les matériaux tels que la catégorie des disulfures, des sulfures et des oxydes. Le second axe est ciblé sur l'étude du catalyseur ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques tels que la famille des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition, des métaux pauvres, des non-métaux et des lanthanides.

3.3.1.1. Matériaux catalytiques

Des expérimentations ont été menées sur le banc de mesure photocatalytique afin d'évaluer la dégradation du pyriméthanil sous rayonnement UV à la fois avec les catégories de matériaux (ZnS, MoS₂, SnO₂, ZnO et P25) et avec les poudres nanométriques de Zn_{1-x}M_xO (M : Li, K, Ca, Mg, Mn, Co, In, Al, P et Ce) synthétisées à différentes concentrations en x variant de 0 à 0,10. Dans cette optique, les quatre béchers de volume 0,25 litre constituant le banc de mesure contiennent le pyriméthanil à une concentration de 12 mg.L⁻¹ et les nanoparticules en suspension à une concentration définie dans la **sous-section 3.2.1** du **chapitre 3**. Ces expérimentations ont été réalisées sous rayonnement UV à l'aide d'un filtre optique visible placé entre le simulateur solaire et le bécher de plage spectrale de 250 à 400 nm et de densité de flux de 45,7 W.m⁻² pendant une durée de 7 heures. Cela vise à comparer les performances des catalyseurs en termes d'efficacité photocatalytique.

Pour cela, les évolutions de la concentration relative expérimentale du pyriméthanil obtenues pour les différents catalyseurs tels que le ZnS, MoS₂, SnO₂, ZnO et P25 sont représentées en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV sur la **Figure 3.14**. Ces résultats ont été sélectionnés pour décrire les profils de dégradation de chaque catégorie de matériaux.

Les résultats photocatalytiques obtenus dans le domaine de l'UV ont été représentés par le modèle cinétique décrit par l'**Équation 3.4** (cf. **chapitre 3, sous-section 3.2.3**). Dans un premier temps, les paramètres n , β et α ont été identifiés selon la démarche présentée à la **sous-section 3.2.3** du **chapitre 3**. Dans cette étude, la relation de proportionnalité entre la vitesse de dégradation et la densité de flux établie induit que n soit égal à 1 (cf. **chapitre 1, sous sous-section 1.3.1.2**). Le paramètre β a été déterminé pour chacun des catalyseurs à partir du meilleur coefficient de régression linéaire proche de 1. Il apparaît un β unique pour tous les catalyseurs étudiés dans le domaine de l'UV permettant une modélisation représentative de la cinétique de dégradation. La valeur de β est définie à 0,0548 L.mg⁻¹. En revanche, la constante énergétique α issue directement de la pente de la droite (coefficient directeur $k(I)$) varie pour chacun des catalyseurs sélectionnés. Ces valeurs de α sont reportées dans le **Tableau 3.5**. Les cinétiques modélisées pour chacun des catalyseurs sont également représentées sur la **Figure 3.14** en trait continu. Le modèle est représentatif des résultats expérimentaux pour tous les catalyseurs. Cela démontre la validité du modèle cinétique établi.

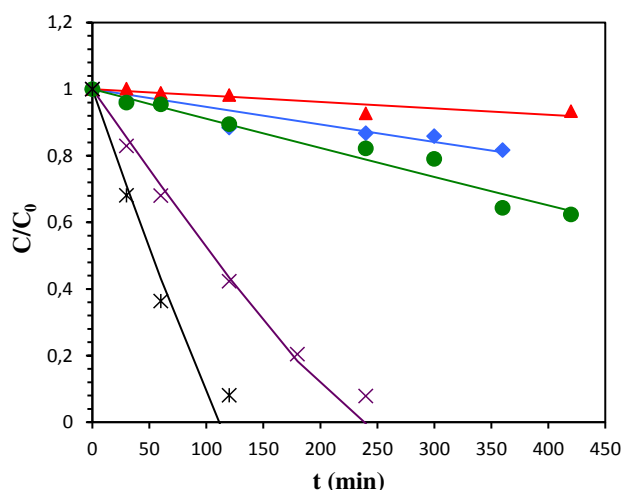


Figure 3.14 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) pour le ZnS (▲), MoS₂ (◆), SnO₂ (●), ZnO (×) et P25 (*)

Catalyseurs	Énergie de gap optique (eV)	Longueur d'onde (nm)	Constante énergétique α UV (L.kJ ⁻¹)	Constante énergétique α visible (L.kJ ⁻¹)	Constante énergétique α solaire (L.kJ ⁻¹)
P25	3,21	386,29	2,7150	0	4,2856
CuInSe ₂	1,05	1180,95	0,7262	0,0008	0,0018
CuInS ₂	1,47	843,53	0,2436	0,0008	0,0084
WS ₂	1,30	953,84	0,1183	0,0020	0,0008
MoS ₂	1,70	729,41	0,1207	0,0007	0,0236
SnS	1,34	925,37	0,3571	0,0157	0,0021
CdS	2,42	512,39	0,2200	0,0123	0,0791
ZnS	3,72	333,33	0,0505	0,0013	0,0039
CuS	1,74	712,64	0,1201	0,0044	0,0285
SnO ₂	3,90	317,94	0,2510	0,0004	0,4270
In ₂ O ₃	3,54	350,28	0,1002	0,0035	0,4161
WO ₃	2,75	450,90	0,0625	0,0023	0,0189
MgO	5,80	213,79	0,1065	0,0015	0,0100
ZnO	3,34	371,25	1,2774	0,0102	2,4696

Tableau 3.5 : Liste de différents catalyseurs synthétisés, leur énergie de gap optique et leur constante énergétique dans divers domaines spectraux

Les cinétiques de dégradation des catalyseurs synthétisés se situent entre celle obtenue avec le catalyseur P25, catalyseur de référence, et celle de la photolyse, sans catalyseur, qui tend vers zéro. Notons également que l'efficacité photocatalytique du ZnO est proche de celle du catalyseur P25 : c'est le plus performant des catalyseurs synthétisés. Il est important de noter que le rayonnement contrôlé est restreint dans le domaine de l'UV. Cela limite potentiellement les catalyseurs capables d'absorber dans le domaine du visible [Sakthivel 2003; Lam 2012]. Globalement, les catalyseurs synthétisés présentent des efficacités photocatalytiques relativement faibles. Ces faibles performances sont probablement dues au taux de recombinaison rapide des charges photogénérées [Linsebigler 1995; Romero 1999]. Kansal et al. démontrent également que lors de la décolorisation du méthyl orange, les catalyseurs SnO₂, ZnS et CdS présentent respectivement des efficacités relativement faibles de 22 %, de 20 % et de 25 % en 4 heures d'irradiation UV [Kansal 2007]. Lin et al. étudient la dégradation photocatalytique sous rayonnement UV du 4-chlorophénol en présence du catalyseur SnO₂ [Lin 2008]. Ils constatent un faible taux de dégradation avoisinant 8 % en 3 heures. Lv et al. montrent une dégradation photocatalytique du 2,4-dichlorophenol de 20 % en 2 heures d'irradiation UV avec le catalyseur ZnS [Lv 2016]. Hu et al. reportent la décoloration du méthyl orange de 90 % en 105 minutes d'irradiation UV à partir du catalyseur MoS₂ [Hu 2010]. Indépendamment du polluant, les résultats de cette étude en accord avec ceux issus de la littérature montrent que le taux de dégradation de catalyseur capable de capter le rayonnement visible est très faible sous rayonnement UV.

3.3.1.2. Catalyseur ZnO dopé : $Zn_{1-x}M_xO$

La deuxième partie de ces travaux est centrée uniquement sur l'étude du catalyseur ZnO. Une des pistes envisagées pour améliorer son activité photocatalytique est le dopage du ZnO, en vue de faciliter la séparation des charges photogénérées et diminuer ainsi les phénomènes de recombinaison des paires électrons-trous. Une prolongation de la durée de vie des électrons et trous favorise le processus photocatalytique [Gratzel 1990; Anandan 2007; Seery 2007; Gaya 2008; Teh 2011]. Ainsi, l'insertion d'éléments chimiques appartenant à différentes familles de matériaux dans la structure du ZnO a été réalisée. Dans cette optique, la nature de l'élément dopant permet de mettre en évidence une influence ou non des réponses photocatalytiques.

La **Figure 3.15.a** présente les profils de concentration relative expérimentale et simulée du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV. Les résultats ont été obtenus pour les poudres nanométriques de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, K, Ca, Mg, Mn, Co, In et Al) synthétisées à différentes concentrations en x variant de 0 à 0,10. Les résultats indiqués sur la **Figure 3.15.a** ont été sélectionnés pour représenter au mieux les réponses des familles d'éléments chimiques en optant pour deux éléments chimiques dopés par familles : des métaux alcalins (Li et K), des métaux alcalino-terreux (Ca et Mg), des métaux de transition (Mn et Co) et des métaux pauvres (In et Al). Sur la **Figure 3.15.b** sont représentés les profils de concentration relative expérimentale et simulée des poudres nanométriques de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Ca et Mg, appartenant à la famille des métaux alcalino-terreux) synthétisés à deux concentrations différentes $x = 0,05$ et $x = 0,10$.

La même démarche a été appliquée pour définir les paramètres du modèle cinétique de manière à être représentatifs des résultats photocatalytiques (**cf. chapitre 3, sous-section 3.2.3**). La valeur de n est également égale à 1. Le paramètre β a été identifié à $0,0548 \text{ L.mg}^{-1}$ pour tous les catalyseurs ZnO dopés. En revanche, la valeur de α varie pour chaque catalyseur. Les valeurs de α des catalyseurs sont référencées dans le **Tableau 3.6**. Les résultats simulés à partir de l'**Équation 3.4** sont reportés sur les **Figure 3.15.a** et **b**, pour chaque catalyseur ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques. Notons que le modèle cinétique s'ajuste parfaitement avec les résultats expérimentaux impliquant la validité du modèle cinétique choisi.

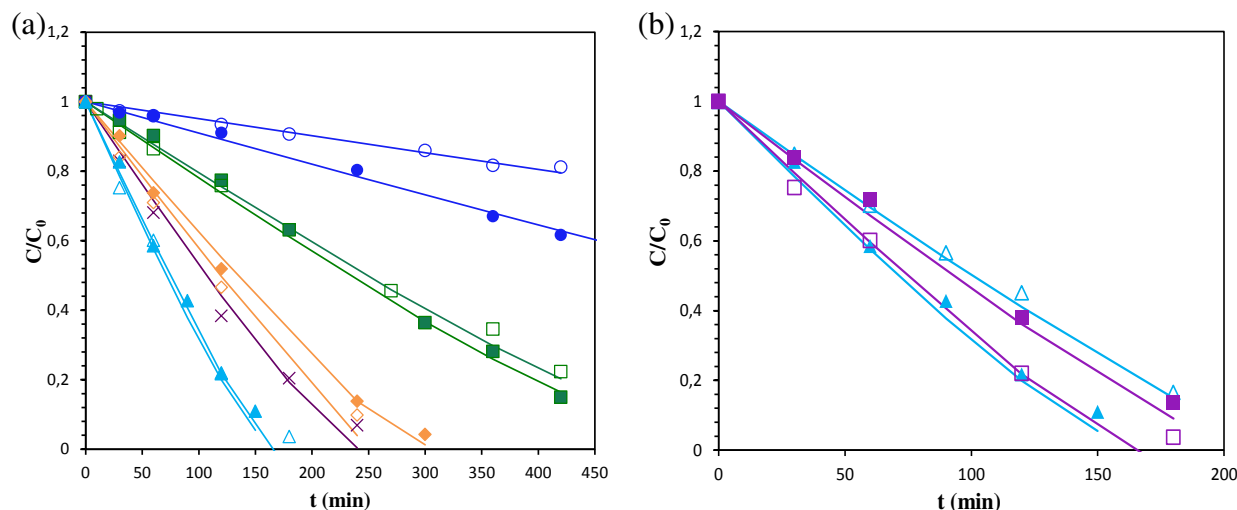


Figure 3.15 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) (a) pour le ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques : Zn_{0.95}Co_{0.05}O (○), Zn_{0.95}Mn_{0.05}O (●), Zn_{0.97}Al_{0.03}O (□), Zn_{0.99}In_{0.01}O (■), Zn_{0.90}K_{0.10}O (◇), Zn_{0.98}Li_{0.02}O (◆), ZnO (×), Zn_{0.95}Mg_{0.05}O (△) et Zn_{0.90}Ca_{0.10}O (▲), (b) pour le ZnO dopé avec deux éléments chimiques de la famille des métaux alcalino-terreux à deux concentrations différentes : Zn_{0.90}Mg_{0.10}O (■), Zn_{0.95}Ca_{0.05}O (△), Zn_{0.95}Mg_{0.05}O (□) et Zn_{0.90}Ca_{0.10}O (▲). Les nanocatalyseurs sont recuits sous air à 500 °C

Élément chimique allié avec le ZnO	[M]/[Zn] (-)	Énergie de gap optique (eV)	Longueur d'onde (nm)	Constante énergétique α UV (L.kJ ⁻¹)	Constante énergétique α visible (L.kJ ⁻¹)	Constante énergétique α solaire (L.kJ ⁻¹)
Na	0,05	3,24	382,71	1,0155	0,0067	1,3266
Na	0,10	3,25	381,53	1,0017	0,0070	0,5341
K	0,05	3,22	385,09	1,0800	0,0115	1,8439
K	0,10	3,23	383,90	1,0866	0,0064	0,7684
Li	0,02	3,29	376,89	1,4942	0,0093	2,0813
Li	0,20	3,20	387,50	0,7323	0,0028	1,1179
Fe	0,005	3,26	380,36	0,5267	0	0,3354
V	0,05	3,28	378,04	0,8562	0	-
Co	0,01	3,30	375,75	0,5202	0	0,6577
Co	0,05	3,28	378,04	0,1215	0	0,1162
Mn	0,05	3,24	382,71	0,2312	0	0,1612
Mn	0,10	3,23	383,90	0,1559	0	0,0954
Ca	0,05	3,28	378,04	1,3070	0,0104	2,1690
Ca	0,10	3,27	379,20	1,7636	0,0120	3,0058
Mg	0,05	3,28	378,04	1,8487	0,0088	2,6865
Mg	0,10	3,00	413,33	1,3257	0,0059	0,6876
Al	0,005	3,29	376,89	0,3808	0	0,6813
Al	0,03	3,27	379,20	0,5039	0	0,7218
In	0,01	3,29	376,89	0,5074	0	1,0718
In	0,07	3,26	380,36	0,1990	0	0,1400
In	0,10	3,25	381,53	0,1386	0,0041	0,1384
P	0,01	3,32	373,49	0,8390	0,0047	0,8846
Ce	0,05	3,28	378,04	1,6901	0,0088	3,5733
Ce	0,10	3,26	380,36	1,0882	0,0017	2,3464

Tableau 3.6 : Liste des catalyseurs synthétisés à base de ZnO et des éléments chimiques alliés M associés, avec leur rapport molaire, l'énergie de gap optique des catalyseurs et les constantes énergétiques dans les divers domaines spectraux

Les profils de dégradation de la *Figure 3.15.a* indiquent un regroupement des efficacités photocatalytiques par famille d'éléments chimiques. La présence des éléments appartenant aux métaux alcalins, aux métaux pauvres et aux métaux de transition dans la matrice du ZnO diminue l'efficacité photocatalytique par rapport à celle du ZnO. En revanche, les catalyseurs dopés à partir de métaux alcalino-terreux améliorent significativement l'efficacité photocatalytique par rapport à celle du ZnO jusqu'à un facteur proche de 1,5. Ces résultats ont été également rapportés par Selvam et al. [Selvam 2013]. Ils ont observé une amélioration des performances photocatalytiques de l'oxyde de zinc en présence de métaux alcalino-terreux tels que du Mg dans la matrice du ZnO. Par ailleurs, ils ont constaté que la minéralisation complète du 4-chlorophénol sous rayonnement UV est obtenue en 150 minutes avec le ZnO dopé Mg alors que 280 minutes sont nécessaires avec le ZnO. Ivetić et al. rapportent que le ZnO dopé Mg recuit à 700 °C présente une capacité de minéralisation de l'alprazolam sous rayonnement UV de 98 % en 10 minutes au lieu de 20 minutes pour le ZnO et le P25 [Ivetić 2014]. Nos résultats en accord avec ceux issus de la littérature montrent que les performances de dégradation sont nettement améliorées en présence des métaux alcalino-terreux. À titre d'exemple, le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ développe des performances photocatalytiques inférieures à celle du catalyseur P25 d'un écart d'environ 35 %. Cette amélioration est probablement due à la présence du $CaSO_4$ dans le ZnO identifié à partir de l'analyse DRX (cf. chapitre 3, sous-section 3.1.1).

Notons qu'en accord avec la littérature, l'insertion de métaux alcalino-terreux ou de lanthanides dans la matrice du ZnO améliore le piégeage des charges à la surface du catalyseur. L'augmentation des performances est certainement due à une amélioration de la séparation des porteurs de charges photogénérées. Cette amélioration génère ainsi une diminution de la vitesse de recombinaison des paires électrons-trous [Xu 2002; Anandan 2007; Teh 2011; Lam 2012; Selvam 2013]. Il ressort également que les efficacités photocatalytiques sont influencées par la nature du dopant pour le catalyseur ZnO dopé avec les différentes familles d'éléments chimiques (*Figure 3.15.a*). Cette influence est également constatée au sein d'une même famille d'éléments tels que les métaux alcalino-terreux (*Figure 3.15.b*). Ainsi, le catalyseur ZnO dopé à partir des métaux alcalino-terreux tels que Ca et Mg met en évidence un effet de la concentration. Par exemple, l'efficacité du $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ est 1,35 fois supérieure à celle du $Zn_{0,95}Ca_{0,05}O$. Ce volet est traité dans le chapitre 4.

Les résultats en accord avec ceux issus de la littérature mettent en évidence la façon dont la nature de l'élément chimique présent dans la matrice du ZnO joue un rôle essentiel sur les efficacités photocatalytiques des catalyseurs [Herrmann 1999; Chatterjee 2005; Demeestere 2005; Azouani 2009; Haddou 2010; Daghbir 2013].

3.3.2. Réponse dans le domaine du visible

Le procédé de photocatalyse hétérogène à base de photocatalyseur en suspension a démontré sa capacité à dégrader un très grand nombre de polluants dans le domaine de l'UV [Doong 2001; Comparelli 2005; Sharma 2012; Saleh 2014]. Néanmoins, la région UV n'est qu'une part réduite du spectre solaire total disponible. Une des alternatives consiste à développer des photocatalyseurs stables et photosensibles au rayonnement visible. Ce dernier, en comparaison du rayonnement UV, présente un potentiel en photons supérieur à 50 fois. En outre, le rayonnement visible représente près de 40 % de l'énergie disponible à la surface de la Terre soit $4,4 \cdot 10^{15}$ photons.m⁻².s⁻¹. Cette quantité importante de photons permettrait d'améliorer significativement les performances des procédés de traitement. Afin de répondre à cet enjeu majeur, deux séries d'expériences ont été réalisées avec les catégories de matériaux présentés, à savoir les disulfures, les sulfures, les oxydes et le catalyseur ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques.

3.3.2.1. Matériaux catalytiques

Pour définir l'efficacité photocatalytique des catalyseurs, les cinétiques représentatives du processus de photodégradation ont été établies (**cf. chapitre 3, sous-section 3.2.3**). Les catalyseurs en suspension ont été soumis à un rayonnement uniquement visible. Ce dernier est obtenu à partir d'un filtre optique UV de plage spectrale de 400 à 560 nm et de densité de flux de 315 W.m⁻². Les profils de dégradations du pyriméthanil sont représentés sur la **Figure 3.16**. Pour rappel, les différents catalyseurs sélectionnés tels que le ZnS, le MoS₂, le SnO₂, le ZnO et le P25, s'étendent sur une large gamme de longueurs d'onde allant de 317,94 nm à 729,41 nm.

Les résultats photocatalytiques obtenus dans le domaine du visible ont été représentés à l'aide du modèle cinétique généralisé (**Équation 3.4**). Les paramètres n , β et α ont été identifiés grâce à la démarche présentée dans la **sous-section 3.2.3** du **chapitre 3**.

À nouveau, la vitesse de dégradation évolue, pour chacun des catalyseurs étudiés, linéairement avec la densité de flux correspondant à n égal à 1 (cf. **chapitre 1, sous-section 1.3.1.2**). Une valeur unique pour β de $0,0396 \text{ L.mg}^{-1}$ a été identifiée. Les valeurs de α obtenues sous irradiation visible avec les différents catalyseurs sont présentées dans le **Tableau 3.5**. Le modèle appliqué aux différents catalyseurs est présenté sur la **Figure 3.16**. Ce modèle convient également sous rayonnement visible et permet de vérifier la validité du modèle choisie.

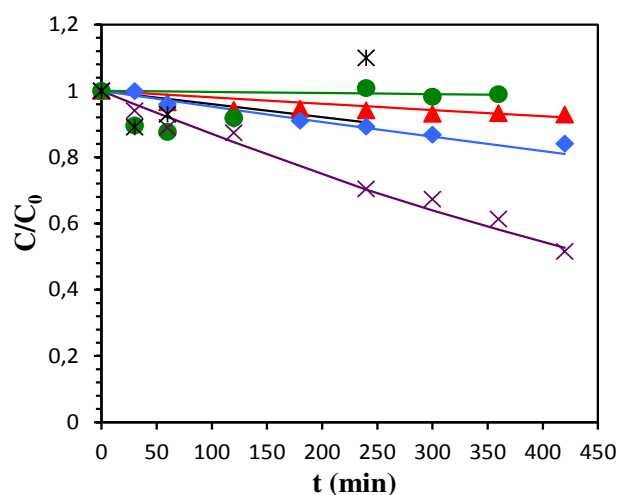


Figure 3.16 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du visible (400-560 nm) pour le P25 (*), SnO_2 (●), ZnS (▲), MoS_2 (◆) et ZnO (×)

Dans un premier temps, une focalisation sur les différents catalyseurs utilisés rapporte que les efficacités photocatalytiques varient significativement. À l'exception du P25 et SnO_2 , tous les catalyseurs synthétisés dans cette étude sont photosensibles dans le domaine du visible. En accord avec les résultats de Peng et al. et de Iliev et al., le catalyseur P25 n'est pas actif sous rayonnement visible [Peng 2008; Iliev 2010]. En revanche, Luo et al. montrent que le catalyseur SnO_2 est faiblement photosensible sous rayonnement visible [Luo 2015]. Cet effet pourrait être attribué à la molécule cible sélectionnée. Les résultats obtenus dans cette étude indiquent que les catalyseurs ZnS et MoS_2 présentent des réponses photocatalytiques faibles avec un abattement de la concentration en pyriméthanil de 15 % et 20 % en 420 minutes respectivement. Un comportement relativement similaire a été observé par James et al. lors de la dégradation de l'acétone sous rayonnement visible en présence des catalyseurs MoS_2 et WS_2 [James 2013]. Ils constatent une faible dégradation de l'acétone de 10 % et 5 % avec le MoS_2 et le WS_2 en 390 minutes d'irradiation visible respectivement.

Soltani et al. démontrent également que l'utilisation du ZnS en photocatalyse obtient de très faibles efficacités photocatalytiques [Soltani 2013]. Il ressort que la décoloration du bleu de méthylène est de 9 % en 120 minutes d'irradiation visible. Il est important de noter qu'en accord avec les résultats issus de la littérature, la catégorie de matériaux appartenant au disulfure conduit aux efficacités photocatalytiques sous rayonnement visible les plus faibles. Cependant, aucune corrélation directe n'est mise en évidence entre les catégories des sulfures, des oxydes et les efficacités photocatalytiques. Notons enfin que l'efficacité photocatalytique obtenue pour le ZnO synthétisé est l'une des plus importantes dans ce domaine spectral en atteignant un abattement de la concentration en pyriméthanyl de 50 % en 420 minutes d'irradiation visible. Ce résultat est en accord avec celui de Sin et al. qui rapportent une dégradation photocatalytique du phénol de 50 % en 330 minutes d'irradiation visible en présence du catalyseur ZnO [Sin 2013].

3.3.2.2. Catalyseur ZnO dopé : $Zn_{1-x}M_xO$

Au cours de ces dernières années, il a été démontré dans la littérature que le dopage et/ou alliage du ZnO avec des métaux améliore l'activité photocatalytique sous rayonnement visible [Ullah 2008; Haddou 2010; Slama 2011]. Malgré les résultats positifs obtenus avec le catalyseur ZnO photoactif sous rayonnement visible, son efficacité photocatalytique reste insuffisante par rapport à celle mesurée sous rayonnement UV (facteur 100). En vue d'évaluer l'efficacité photocatalytique de ce catalyseur dopé dans le domaine du visible, des expériences de dégradation sont réalisées. L'objectif est de mettre en évidence l'influence du dopant sur les efficacités photocatalytiques et de dégager des pistes pour améliorer les performances de ce catalyseur.

Les évolutions de la concentration en polluant sont représentées sur la **Figure 3.17** en fonction du temps d'irradiation pour les poudres nanométriques de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, K, Ca, Mg, P et Ce). Pour rappel, ces catalyseurs sont synthétisés par voie sol-gel en condition de séchage supercritique à différentes concentrations en x variant de 0 à 0,10 et recuits sous air à 500 °C pendant 2 heures.

L'application similaire de la méthode analytique a permis de déterminer les paramètres n , β et α du modèle décrit par l'**Équation 3.4** en vue d'être représentatif des résultats photocatalytiques obtenus dans le domaine du visible. La valeur de n est également égale à 1 pour chacun des catalyseurs étudiés.

Le paramètre β d'une valeur unique de $0,0396 \text{ L.mg}^{-1}$ a été identifié pour tous les catalyseurs ZnO dopés. Le paramètre α déterminé à partir des pentes des droites obtenues pour le catalyseur ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques sous irradiation visible varie. Ces valeurs de α sont présentées dans le **Tableau 3.6**. Le modèle cinétique est également représenté sur la **Figure 3.17**. Il en ressort que le modèle cinétique se superpose avec les résultats expérimentaux démontrant sa validité.

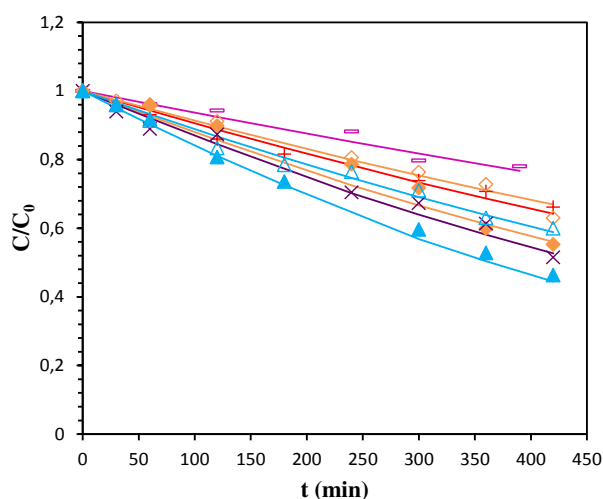


Figure 3.17 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du visible (400-560 nm) pour le $\text{Zn}_{0,99}\text{P}_{0,01}\text{O}$ (□), $\text{Zn}_{0,90}\text{K}_{0,10}\text{O}$ (◇), $\text{Zn}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}$ (+), $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}$ (◻), $\text{Zn}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}$ (△), ZnO (×) et $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ (▲)

Les résultats montrent que la majorité des oxydes de zinc synthétisés sont photosensibles au rayonnement visible. Les dopants appartenant aux familles des métaux de transition et des métaux pauvres font l'exception : ils ne sont pas photosensibles au rayonnement visible tel que le $\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O}$, le $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$, le $\text{Zn}_{0,995}\text{Fe}_{0,005}\text{O}$ et le $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ et ne sont pas reportés sur la **Figure 3.17** pour des raisons de clarté. A contrario, Jung démontre que les catalyseurs ZnO dopés avec des métaux de transition sont photosensibles au rayonnement visible [Jung 2010]. Il constate que le taux de dégradation du 1,4-dichlorobenzène est de 15,15 %, 20,2 % et 36,72 % pour le $\text{Zn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}$, le $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ et le $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ en 120 minutes d'irradiation visible respectivement.

Au regard de ces résultats, il est possible de classer les performances des catalyseurs selon la famille de dopants. Ainsi, les performances photocatalytiques obtenues augmentent respectivement selon l'ordre des dopants utilisés : les métaux pauvres, les lanthanides avec les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux.

Notons que parmi les familles des métaux alcalins et alcalino-terreux, le $Zn_{0,90}K_{0,10}O$ et le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ confèrent les meilleures efficacités photocatalytiques. Ces dernières sont nettement supérieures, de 1,1 fois et 1,2 fois, par rapport au ZnO non dopé avec un abattement de la concentration en pyriméthanol de 50 % et de 55 % en 420 minutes respectivement. Les performances obtenues avec des dopants issus des métaux alcalins sont en accord avec ceux issus de la littérature. En effet, les travaux montrent que le dopage avec des métaux alcalins améliore les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc dans le domaine du visible. Par exemple, Benhebal et al. évaluent la dégradation du 4-nitrophénol en présence du ZnO dopé avec des métaux alcalins tels que Li, Na et K [Benhebal 2014]. Il en ressort que le catalyseur $Zn_{0,90}Li_{0,10}O$ présente les meilleurs résultats photocatalytiques avec un taux de dégradation du 4-nitrophénol de 97 % en 7 heures d'irradiation visible. À notre connaissance, dans la littérature, il ne ressort aucune comparaison des efficacités photocatalytiques sous rayonnement visible en présence d'oxyde de zinc dopé avec divers métaux alcalino-terreux.

Les résultats obtenus, en accord avec ceux issus de la littérature, montrent que les efficacités dans le domaine du visible restent intrinsèquement faibles [Haddou 2010; Slama 2011; Wu 2011; Umar 2015]. Toutefois, l'efficacité photocatalytique dans le domaine du visible est dépendante de la nature de l'élément chimique, mais également de la composition de la paire catalyseur/élément chimique. Il ressort que seules les présences du Ca et du K dans la matrice du ZnO augmentent l'efficacité photocatalytique par rapport au matériau intrinsèque. A contrario, dans la littérature, quel que soit l'élément chimique dopant du ZnO, l'amélioration de l'efficacité dans le domaine du visible est constatée par rapport au ZnO non dopé [Jung 2010; Bloh 2012; Raza 2014; Sin 2014]. Notons que malgré le potentiel de photons disponible dans le domaine du visible, les efficacités photocatalytiques dans le domaine de l'UV sont largement supérieures, quel que soit le catalyseur dopé ou non dopé. En effet, il est probable que le dopage du ZnO favorise la création de niveaux énergétiques intermédiaires dans la bande interdite du matériau entraînant un décalage de la bande d'absorption vers le domaine du visible améliorant les efficacités photocatalytiques [Kisch 2002; Banerjee 2014; Ibhaddon 2014]. Cependant le dopage n'est pas nécessairement bénéfique. L'insertion d'éléments chimiques dopants entraîne une augmentation des défauts dans le matériau favorisant les recombinaisons des charges photogénérées.

Ceci confirme la difficulté rencontrée dans la synthèse de catalyseurs capables d'absorber le rayonnement visible et de produire efficacement des radicaux.

3.4. Utilisation de la ressource solaire

Dans le cadre du développement durable, l'utilisation de l'énergie solaire comme énergie renouvelable constitue un des objectifs majeurs. La photocatalyse solaire consiste à utiliser directement l'énergie lumineuse pour initier le processus photocatalytique. Ce dernier dépend des propriétés du catalyseur, plus particulièrement de son énergie de gap optique. Ainsi, la longueur d'onde de coupure est le paramètre qui délimite le domaine spectral de fonctionnement de chaque catalyseur. Dans cette partie, l'idée est d'évaluer sous irradiation solaire l'efficacité photocatalytique de l'ensemble des catalyseurs synthétisés. Pour cela, le nombre de photons efficaces disponibles pour la photocatalyse est pris en compte dans la détermination de l'efficacité des catalyseurs. Les photons considérés comme efficaces en photocatalyse sont ceux qui possèdent une énergie suffisante pour déclencher le processus de photoexcitation des charges. Ces photons correspondent à ceux dont la longueur d'onde est égale ou inférieure à celle de coupure du catalyseur. Ils sont susceptibles de générer une paire électron-trou (**cf. chapitre 1, sous sous-section 1.2.2.1**) capable d'initier la formation de radicaux de surface [Hoffmann 1995; Linsebigler 1995]. Par conséquent, le nombre de photons efficaces est spécifique au couple catalyseur/gamme spectrale du rayonnement.

Pour ce faire, une série d'expériences sous rayonnement solaire simulé a été réalisée à partir du banc de mesure photocatalytique sur l'ensemble des catalyseurs synthétisés, incluant les catégories de matériaux et le catalyseur ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques. L'objectif est d'évaluer les cinétiques de dégradation du pyriméthanil dans des conditions de rayonnement de type solaire (**cf. chapitre 3, sous-section 3.2.2**) en ne considérant que les photons dits efficaces. Ces derniers disposent de l'énergie suffisante pour initier la photoexcitation. Les catalyseurs sont mis en suspensions à leur concentration optimale dans une solution de pyriméthanil dont la concentration est de 12 mg.L⁻¹. Les solutions de volume 0,25 litre ont été soumises à un rayonnement solaire obtenu à partir d'un filtre transparent (**Figure 3.11, cf. chapitre 3 sous-section 3.2.2**) correspondant au domaine de l'UV de 55,5 W.m⁻² (8,4.10¹³ photons.m⁻².s⁻¹) et au domaine du visible de 500 W.m⁻² (4,4.10¹⁵ photons.m⁻².s⁻¹). La surface irradiée est de 0,0025 m².

Pour déterminer le nombre de photons efficaces, la première étape a été d'intégrer la densité de flux de photons efficaces obtenue à partir du spectre solaire mesuré par spectrophotomètre (**Figure 3.11.c, cf. chapitre 3 sous-section 3.2.2**) dans la plage spectrale limitée par la longueur d'onde de coupure λ_c (nm). Cette dernière est propre à chaque catalyseur.

Les valeurs des longueurs d'onde de coupure de chaque matériau sont reportées dans le **Tableau 3.5** et le **Tableau 3.6**. La quantité d'énergie (Q_{eff}) est exprimée en mole de photons effectivement absorbés à la surface du catalyseur décrit par l'**Équation 3.6**.

$$Q_{\text{eff}} = S_{\text{irr}} \cdot A_{\text{Cat}} \cdot \sigma_{\lambda_c} \cdot \int_0^t \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \dot{q}_0(\lambda, t) \cdot d\lambda dt \quad \text{Eq. 3.6}$$

Avec, S_{irr} la surface irradiée du photoréacteur (m^2), A_{Cat} l'absorbance du catalyseur en suspension (sans unité), σ_{λ_c} la transmission du domaine de longueurs d'onde considérée (sans unité), \dot{q}_0 la densité de flux de photons incident ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et t le temps (s). La densité de flux incident a été corrigée par la transmission (σ_{λ_c}) définie sur la plage spectrale d'irradiation solaire (λ_1, λ_2). Elle exprime la fraction de photons effectivement transmise par le filtre à la suspension de catalyseurs en fonction de la longueur d'onde (**Équation 3.7**).

$$\sigma_{\lambda_c} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \dot{q}_T(\lambda, t) \cdot d\lambda dt}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \dot{q}_0(\lambda, t) \cdot d\lambda dt} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Avec, \dot{q}_T la densité de flux de photons transmise par le filtre ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Il est à noter que dans le domaine solaire, avec le filtre transparent $\lambda_1 = 250 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 800 \text{ nm}$, 96 % du signal solaire est transmis avec un $\sigma_{\text{tot}} = 0,96$ (cf. **chapitre 3, sous-section 3.2.2**).

La deuxième étape consiste à définir la capacité du catalyseur en suspension à absorber la densité de flux de photons efficaces. Pour cela, des expériences ont été réalisées sur le banc de mesure optique (cf. **chapitre 3, sous-section 3.2.1**) afin de définir la concentration optimale de chaque catalyseur en suspension. Cette concentration permet d'assurer l'absorption de la densité de flux de photons dans cette configuration. Les résultats ont été traités à partir de la loi modifiée de Beer-Lambert développée dans des travaux antérieurs [Plantard 2012; 2014]. Elle permet de corréler la transmission à la concentration en catalyseur et de déterminer la concentration optimale, exprimée par l'**Équation 3.8**.

$$T = 1 - \varepsilon(1 \cdot C_{\text{Cat}})^m = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \dot{q}_A(\lambda, t) \cdot d\lambda dt}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \dot{q}_0(\lambda, t) \cdot d\lambda dt} \quad \text{Eq. 3.8}$$

Avec, ε le coefficient d'extinction ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 1 l'épaisseur du milieu (cm), C_{Cat} la concentration en catalyseurs en suspension ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), m l'exposant caractéristique des propriétés physiques du catalyseur (sans unité) et \dot{q}_A la densité de flux de photons absorbés par le catalyseur en suspension ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Notons que les densités de flux de photons ainsi que tous les autres paramètres expérimentaux sont mesurés 3 fois. La concentration optimale de chaque catalyseur est déterminée. La concentration optimale requise pour absorber 95 % de la densité de flux de photons solaire est propre à chacun des catalyseurs (**cf. chapitre 3, sous-section 3.2.1**).

Ce travail consiste à quantifier le nombre de photons efficaces susceptibles d'initier la réaction photocatalytique. Il permet d'évaluer les efficacités photocatalytiques de tous les catalyseurs dans les mêmes conditions de mesures et ainsi de les comparer selon la quantité de photons efficaces reçus.

La deuxième grandeur à définir pour évaluer l'efficacité photocatalytique d'un catalyseur est le nombre de molécules photoconverties. Cette quantité est déterminée à partir des cinétiques de dégradation du pyriméthanil. Les profils de concentration relative expérimentale du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du solaire pour les catégories de matériaux (ZnS, MoS₂, SnO₂, ZnO et P25) sont présentés en **Annexe 3**. Dans l'**Annexe 4** sont représentés les profils de concentration en pyriméthanil pour les poudres nanométriques de Zn_{1-x}M_xO (M : Li, K, Ca, Mg, P et Ce) synthétisées à différentes concentrations en x variant de 0 à 0,10 et recuites à 500 °C. Ces résultats ont été sélectionnés pour représenter les réponses photocatalytiques à la fois de chaque catégorie de matériaux et de chaque famille d'éléments chimiques dopés au ZnO.

Pour évaluer l'efficacité photocatalytique des catalyseurs obtenue sous rayonnement solaire, un modèle cinétique généralisé décrit par l'**Équation 3.9** a été utilisé (**cf. chapitre 3, sous-section 3.2.3**). Il permet de représenter la variation expérimentale de la concentration sur tout le domaine spectral.

$$r = \frac{dC}{dt} = -\frac{k(I).C}{1 + \beta.C} = -\alpha \cdot \frac{S_{\text{irr}}}{V_T} \frac{I_{\text{ph}}^n \cdot C}{1 + \beta.C} \quad \text{Eq. 3.9}$$

Avec, r la vitesse de dégradation ($\text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$), C la concentration en polluant (mg.L^{-1}), $k(I)$ la constante de photodégradation (s^{-1}), S_{irr} la surface irradiée du photoréacteur (m^2), V_T le volume total à traiter (L) et $I_{\text{ph}}(t)$ la densité de flux de photons efficaces (W.m^{-2}). La première étape a été d'identifier les trois paramètres variables de cette **Équation 3.9** : l'ordre n de réaction par rapport au flux photonique (sans unité), la constante de saturation β (L.mg^{-1}) et la constante énergétique de dégradation α (L.kJ^{-1}).

L'Équation 3.9 a été linéarisée selon l'Équation 3.10.

$$f\left(\frac{C}{C_0}, \beta\right) = \ln\left[\frac{C}{C_0}\right] + \beta C_0 \left[\frac{C}{C_0} - 1\right] = -\alpha \cdot \frac{S_{\text{irr}}}{V_T} \cdot I_{\text{ph}} \cdot t \quad \text{Eq. 3.10}$$

Avec, C_0 la concentration initiale en polluant (mg.L^{-1}) et t le temps (s).

Dans l'Équation 3.10, la densité de flux de photons efficaces, issue de l'Équation 3.6, prend en compte les photons du spectre délimité par le spectre du simulateur solaire ($\lambda = 250 \text{ nm}$) et la longueur d'onde de coupure spécifique à chaque catalyseur (λ_c). Les valeurs de ces paramètres sont directement issues de résultats expérimentaux. La deuxième étape consiste en la détermination des 3 paramètres. Pour ce faire, la vitesse de dégradation a été linéarisée sous la forme d'une fonction $f\left(\frac{C}{C_0}\right)$ en fonction de la densité de flux de photons efficaces. Dans un second temps, le terme α est déterminé à partir des pentes des droites (coefficient directeur $k(I)$) obtenues sous irradiation solaire. Le paramètre β déterminé pour tous les catalyseurs sur le domaine du solaire est identique. La valeur est de $0,919 \text{ L.mg}^{-1}$. Le paramètre α issu des pentes des droites de chacun des catalyseurs dopés ou non dopés est variable. Ces constantes énergétiques (α), représentatives de l'efficacité du catalyseur à utiliser les photons efficaces, sont reportées dans le **Tableau 3.5** et le **Tableau 3.6**. Ce modèle est appliqué aux résultats expérimentaux obtenus sous irradiation solaire (**Annexes 3 et 4**). Les résultats expérimentaux sont parfaitement représentés par ce modèle cinétique sur le domaine du solaire, ce qui confirme la validité du modèle choisi.

La finalité de cette étude est de dégager une corrélation entre les propriétés de structure des catalyseurs dopés et non dopés et leur efficacité photocatalytique. Dans l'optique de comparer les performances du panel de catalyseurs sélectionnés, la constante énergétique, issue de l'Équation 3.10, est reportée en fonction de l'énergie de gap optique. La **Figure 3.18** présente les constantes énergétiques solaires α des différents catalyseurs synthétisés par voie sol-gel en conditions supercritiques en fonction de l'énergie de gap optique correspondant au catalyseur. Cette sélection de catalyseurs correspond aux catégories de matériaux (disulfures, sulfures et oxydes) et au catalyseur ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques (Familles : des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition, des métaux pauvres, des non-métaux et des lanthanides). Ils couvrent une large gamme d'énergie de gap optique allant de 1,05 à 5,8 eV.

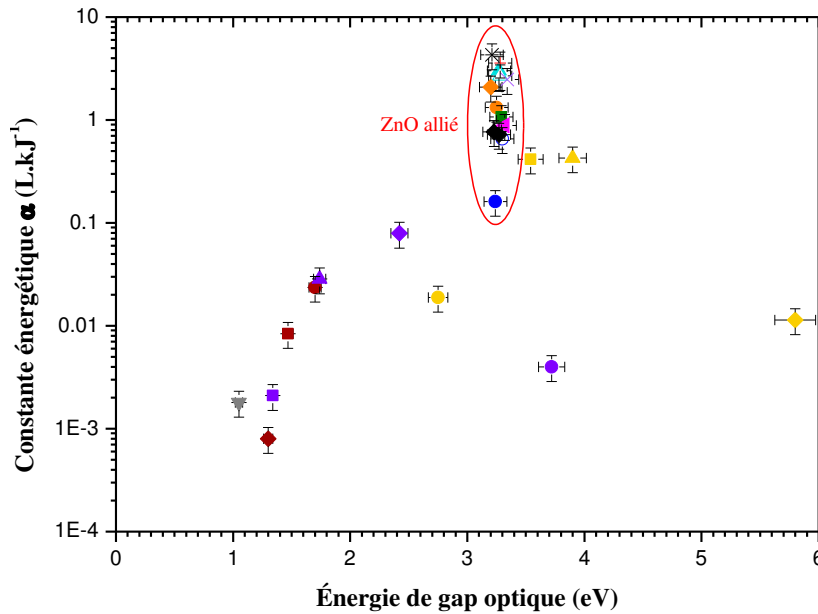


Figure 3.18 : Variation de la constante énergétique (α) calculée à partir des Équations 3.9 et 3.10, pour les différents catalyseurs synthétisés, en fonction de l'énergie de gap optique du catalyseur associé. (*) P25, (×) ZnO, Oxydes : (▲) SnO₂, (■) In₂O₃, (●) WO₃, (◆) MgO, Sulfures : (◆) CdS, (▲) CuS, (●) ZnS, (■) SnS, Disulfures : (●) MoS₂, (■) CuInS₂, (◆) WS₂, Séléniure : (▼) CuInSe₂, Métaux de transition allié ZnO : (●) Zn_{0,95}Mn_{0,05}O, (○) Zn_{0,99}Co_{0,01}O, Non-métaux allié ZnO : (◁) Zn_{0,99}P_{0,01}O, Métaux pauvres allié ZnO : (■) Zn_{0,99}In_{0,01}O, (□) Zn_{0,97}Al_{0,03}O, Métaux alcalins allié ZnO : (●) Zn_{0,95}Na_{0,05}O, (◇) Zn_{0,90}K_{0,10}O, (◆) Zn_{0,98}Li_{0,02}O, Métaux alcalino-terreux allié ZnO : (▲) Zn_{0,90}Ca_{0,10}O, (△) Zn_{0,95}Mg_{0,05}O et Lanthanide allié ZnO : (+) Zn_{0,95}Ce_{0,05}O

En dépit de la dispersion des points expérimentaux obtenus, deux tendances sont mises en évidence. La première est une évolution des catalyseurs par catégories de matériaux en fonction de l'énergie de gap optique. La seconde montre qu'un catalyseur dopé et/ou allié avec différents éléments chimiques présente une faible variation de l'énergie de gap optique.

Pour les différentes catégories de matériaux, la constante énergétique est directement corrélée à la largeur de la bande interdite. On constate que cette constante augmente logarithmiquement en fonction de l'écart de la bande interdite. Cela indique que l'efficacité photocatalytique du catalyseur augmente significativement lorsque la longueur d'onde de coupure est faible. Ainsi, les catalyseurs possédant des longueurs d'onde de coupure faibles sont plus efficaces pour dégrader les polluants que ceux avec des longueurs d'onde de coupure élevées. Il est à noter que les catalyseurs synthétisés pour absorber les photons de basse énergie ($\lambda > 400$ nm) tels que le CuInSe₂, CuInS₂, WS₂, MoS₂ et SnS présentent respectivement des efficacités photocatalytiques faibles de 0,0018 L.kJ⁻¹, 0,0084 L.kJ⁻¹, 0,0008 L.kJ⁻¹, 0,0236 L.kJ⁻¹ et 0,0021 L.kJ⁻¹.

Notons également que les catalyseurs avec des énergies de gap optique faibles de 2,42 eV et 2,75 eV tels que CdS et WO₃ montrent des efficacités faibles respectivement de 0,0791 L.kJ⁻¹ et 0,0189 L.kJ⁻¹. A contrario, le ZnO absorbe les photons de haute énergie avec une efficacité élevée de 2,4696 L.kJ⁻¹. Les catalyseurs synthétisés à faible bande interdite, comme par exemple le WS₂, sont capables d'absorber des photons de faibles énergies et ainsi disposent d'un réservoir de photons efficaces plus important, alors que l'efficacité globale du catalyseur n'est pas améliorée. Ce résultat montre formellement que les catalyseurs capables de capter des photons sur une large bande spectrale les utilisent de manière peu efficace pour produire des radicaux. Leur rendement photonique correspondant à la capacité à convertir un photon en un électron est faible. Cette conversion initie la réaction radicalaire. Il est probable que les catalyseurs à faible bande interdite favorisent fortement les recombinaisons de charges. La séparation des charges a lieu lors de l'absorption, mais la faible mobilité des charges ou la faible énergie de gap optique des catalyseurs facilite leur recombinaison. Awasthi et al. relatent que le MoS₂ a une séparation de charge insuffisante et une mobilité des charges faibles, diminuant ainsi l'activité photocatalytique [Awasthi 2016]. Ils pallient à ces inconvénients en synthétisant un composite MoS₂/ZnO en vue d'améliorer la séparation des charges et minimiser les recombinaisons. Sakthivel et al. reportent que les catalyseurs CdS et WO₃, avec un intervalle de bande interdite plus faible dans lequel l'électron photogénéré se recombine rapidement avec les trous photogénérés, présentent une activité photocatalytique réduite [Sakthivel 2003].

Cependant, les propriétés de structures du catalyseur ne permettent pas d'utiliser efficacement les photons absorbés pour produire des radicaux. De plus, le potentiel d'oxydoréduction des catalyseurs à faible bande n'est pas suffisant en vue de créer des radicaux hydroxyles nécessaires à la dégradation de polluants organiques [Thurston 1999; James 2013]. En perspectives, il serait nécessaire et intéressant de faire une étude sur le potentiel d'oxydoréduction de ces catalyseurs afin de comprendre les mécanismes mis en jeu.

La deuxième tendance extraite de la **Figure 3.18** porte sur le comportement des catalyseurs issus d'une même famille : le ZnO dopé à partir des éléments chimiques : Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Al, In, P et Ce à des concentrations en éléments variant de 0,005 à 0,20 et recuit à 500 °C. Les points expérimentaux obtenus pour un même catalyseur dopé et/ou allié avec différentes familles d'éléments chimiques montrent que les énergies de gap optique varient légèrement, indépendamment des conditions de synthèse, telles que l'élément dopant

et la concentration en élément. La variation de ces gaps optiques est de 0,34 eV (**cf. chapitre 3, sous-section 3.1.4**).

A contrario, les constantes énergétiques α de ces catalyseurs dopés varient significativement d'un facteur 22. Le comportement de ces dernières diffère suivant les familles d'éléments dopants. En effet, l'élément chimique présent dans la matrice du ZnO joue un rôle prépondérant sur les efficacités photocatalytiques. La présence de ces éléments chimiques confère au catalyseur des niveaux d'énergie intermédiaire dans la bande interdite. Cette structure induit l'absorption des photons de plus basse énergie, mais n'améliore pas systématiquement l'efficacité photocatalytique [Daghrir 2013; Banerjee 2014; Hamilton 2014; Ibadon 2014]. Hamilton et al. démontrent que les électrons excités de la bande de conduction depuis le niveau intermédiaire induit par N (le dopant) sont rapidement piégés par les défauts. Ces derniers sont situés dans des niveaux d'énergies en dessous de la bande de conduction [Hamilton 2014]. Le dopage du catalyseur avec certains éléments peut améliorer la séparation des charges. Il ressort que cette prolongation de la durée de vie des électrons-trous favorise la migration des charges en surface et augmente l'efficacité photocatalytique [Xu 2002; Jackson 2009; Lam 2012; Selvam 2013]. Toutefois, la nature de l'élément chimique dopant peut également entraîner des effets néfastes sur le processus de recombinaison des charges [Herrmann 1984; Palmisano 1988; Di Paola 2001].

En conclusion, une corrélation a été établie entre l'efficacité photocatalytique des catalyseurs et une propriété de structure, l'énergie de gap optique. Il ressort que la constante énergétique obtenue en prenant en compte le nombre de photons efficaces met en évidence une dépendance de la largeur de la bande interdite du catalyseur. Il s'avère également que pour un même catalyseur dopé avec différents éléments chimiques, les conditions de synthèse (élément dopant, composition) modifient les efficacités photocatalytiques sans changer significativement l'énergie de gap optique. En accord avec la littérature, l'énergie de gap optique ne suffit pas à expliquer le comportement et les performances des catalyseurs. Pour un même catalyseur, ces dernières diffèrent fortement suivant l'élément chimique présent dans la matrice du ZnO. Dans ce cas, l'utilisation efficace des photons ne dépend pas des propriétés de structure des catalyseurs, mais peut-être influencée par les niveaux intermédiaires ou les défauts présents dans le catalyseur facilitant ainsi le processus de recombinaison. Le **chapitre 4** sera dédié à l'étude du cas du ZnO et de son dopage à partir de métaux alcalino-terreux de forme $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) afin de comprendre d'où provient cette différence d'efficacité.

Conclusion

Le procédé sol-gel a permis de synthétiser un large panel de catalyseurs représentatifs de ceux couramment étudiés dans la littérature. Ils représentent soit des catégories de catalyseurs non dopés tels que P25, CuInSe₂, CuInS₂, WS₂, MoS₂, SnS, CdS, ZnS, CuS, SnO₂, In₂O₃, WO₃, MgO et ZnO, soit le ZnO dopé avec différents éléments chimiques (Zn_{1-x}M_xO) tels que M : Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Al, In, P et Ce à des concentrations en x variant de 0,005 à 0,20 et recuit à 500 °C.

Tous les matériaux ont été caractérisés. Les catégories de matériaux (catégories des disulfures, des sulfures et des oxydes) ainsi que les catalyseurs ZnO dopés avec différentes familles d'éléments chimiques synthétisés par voie sol-gel dans des conditions supercritiques sont cristallins avec une phase unique, celle du catalyseur. Autrement dit, aucune raie de diffraction caractéristique de phases secondaires n'a été détectée dans ces catalyseurs, excepté pour le Zn_{0,90}Ca_{0,10}O. Les poudres de ZnO dopé cristallisent sous la forme d'une structure hexagonale wurtzite, quelle que soit la nature de l'élément chimique dopant utilisé. La présence d'éléments chimiques dans la matrice du ZnO ne modifie ni la structure, ni la taille des cristallites comprises entre 20 et 50 nm à partir des catalyseurs synthétisés par voie sol-gel. Chaque catégorie de matériaux présente une forme de cristallites caractéristique. Pour les catalyseurs appartenant à la catégorie des disulfures et des sulfures, la forme rapportée est en feuillets. En revanche, pour les catalyseurs de la catégorie des oxydes, les cristallites ont une forme soit tétragonale, soit quasi-sphérique. Dans le cas du ZnO dopé, les cristallites sont également quasi-sphériques, voire même hexagonales. Leur forme dépend de la nature de l'élément dopant utilisé. Il ressort que ces catalyseurs dopés ou non dopés synthétisés présentent des compositions chimiques quasi-stœchiométriques excepté pour le Zn_{0,90}Ca_{0,10}O. De même, les propriétés optiques des catalyseurs synthétisés sont en accord avec celles issues de la littérature. La nature des éléments dopants modifie les propriétés optiques du ZnO et décale légèrement le domaine d'absorption vers le domaine du visible. Ainsi, les observations et les caractérisations ont montré que les catalyseurs synthétisés développent des structures identiques à celle issue de la littérature.

Dans un deuxième temps, les efficacités des catalyseurs ont été déterminées selon le domaine d'irradiation contrôlée. Une étape d'optimisation a été réalisée en déterminant la concentration des catalyseurs capables d'absorber la totalité du rayonnement incident et la quantité de photons efficaces.

Un banc de mesure solaire a été mis en place afin d'étudier l'efficacité du traitement du pyriméthanil à partir des catalyseurs synthétisés dans des conditions d'irradiation UV, visible et solaire. À partir des cinétiques expérimentales, un modèle cinétique a été proposé. Ce modèle, validé dans les conditions d'irradiation UV, visible et solaire, est représentatif des résultats expérimentaux obtenus. Cette démarche a permis d'identifier les paramètres clés correspondant à la constante énergétique de dégradation α , la constante de saturation β et l'ordre n de la réaction par rapport au flux photonique. Il en ressort que le paramètre β peut être fixé et donc unique pour l'ensemble des catalyseurs par domaine de rayonnement (UV, visible et solaire). En revanche, le paramètre α , propre à chacun des catalyseurs, sert d'indicateur de performance. Il représente directement la capacité d'un catalyseur à dégrader la molécule polluante. Il ressort que la capacité photocatalytique des catalyseurs dépend de la nature de l'élément chimique inséré, mais également de la composition de la paire catalyseur/élément chimique. En accord avec la littérature, les résultats photocatalytiques sont fortement liés au domaine spectral considéré. Les efficacités photocatalytiques dans le domaine de l'UV sont nettement supérieures à celles obtenues dans le domaine du visible, bien que la quantité de photons de ce dernier soit supérieure à celle reçue dans le domaine de l'UV d'un facteur proche de 50. Cependant, des résultats encourageants dans le domaine du visible ont été constatés pour les catalyseurs $Zn_{1-x}M_xO$ en présence des dopants M appartenant à la famille des métaux alcalino-terreux.

Pour finir, une approche originale a été appliquée pour définir l'efficacité des catalyseurs sous irradiation de type solaire. Elle a consisté à définir le nombre de photons absorbés par le catalyseur. Il correspond aux photons efficaces et susceptibles d'initier le processus photocatalytique. Une corrélation a été mise en évidence entre l'efficacité photocatalytique et l'énergie de gap optique d'un catalyseur. Ainsi, la constante énergétique tenant compte du nombre de photons efficaces évolue logarithmiquement avec la largeur de la bande interdite du catalyseur. Pour une même famille de catalyseur, un lien important entre l'efficacité photocatalytique et la nature chimique de l'élément dopant a été montré. Bien que le rôle de l'élément chimique dopant a été mis en évidence pour élargir le domaine d'absorption vers le visible, la capacité des catalyseurs dans ce domaine est loin des performances attendues. De ce fait, l'activité catalytique sous irradiation visible et la modification des propriétés de structures restent encore controversées dans la littérature.

Conclusion

Au vu des résultats encourageants obtenus avec le catalyseur ZnO dopé à partir d'élément calcium appartenant à la famille des métaux alcalino-terreux, une étude plus approfondie de ce type de catalyseur est envisagée dans le **chapitre 4** pour la compréhension et l'amélioration de l'activité des catalyseurs sous rayonnement solaire en vue du développement de nouveaux catalyseurs.

Chapitre 4 : Étude et optimisation du $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$)

Introduction

Dans le **chapitre 3**, le panel de catalyseurs étudié a permis de mettre en évidence l'influence de la nature de l'élément chimique dopant sur les réponses photocatalytiques. La meilleure efficacité a été obtenue avec le catalyseur ZnO dopé à partir de l'élément calcium appartenant à la famille des métaux alcalino-terreux. Par ailleurs, une modification des conditions de synthèse pourrait engendrer l'obtention de catalyseurs singuliers et l'amélioration de leur efficacité photocatalytique à travers un changement de la structure, de la cristallinité et de la nature des impuretés.

Ainsi, l'étude menée dans ce chapitre a pour objectif d'identifier et d'évaluer le ou les paramètres clés, qui impactent sur les efficacités photocatalytiques de l'ensemble des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$, synthétisés par voie sol-gel. De ce fait, une étude de leurs conditions de synthèse à travers les réponses photocatalytiques obtenues ainsi qu'une compréhension des grandeurs physiques les gouvernant s'imposent. La démarche consiste à s'appuyer sur l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus à partir du modèle présenté dans le **chapitre 3** pour extraire les constantes caractéristiques et ainsi comparer les performances des catalyseurs. Il permet également de faire ressortir les effets des conditions de synthèse, de la nature du précurseur de calcium et de sa concentration. Les catalyseurs ont été étudiés sur deux domaines spectraux considérés, UV et visible. Quel que soit le domaine d'irradiation étudié, les résultats obtenus sur la dégradation de polluants ont été analysés à partir d'un couplage entre des mesures expérimentales et un modèle mathématique en vue de définir l'efficacité photocatalytique de chacun des catalyseurs. Pour mener à bien cette étude, ce chapitre est scindé en trois parties.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la maîtrise des conditions de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de calcium $CaSO_4$. En effet, à travers les effets de la température de synthèse et de recuit, ainsi que de la pureté du solvant utilisé, les efficacités photocatalytiques obtenues dans le domaine de l'UV ont été évaluées. Les caractérisations structurales, chimiques et les caractéristiques du catalyseur ont été étudiées de manière à maîtriser les conditions de synthèse et à comprendre le rôle des propriétés sur les performances du catalyseur.

La deuxième partie de ce chapitre a été élargie au $Zn_{1-x}Ca_xO$ synthétisé à partir d'autres précurseurs de calcium tels que $CaCO_3$, $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ pour des concentrations x de calcium variant de 0 à 0,20. Les efficacités photocatalytiques de ces catalyseurs ont été obtenues dans le domaine de l'UV et du visible. En complément, des caractérisations ont été menées sur ces derniers à partir de différentes techniques d'analyse : MEB, MET, DRX, EDS, et spectroscopie Raman permettant d'en ressortir respectivement la morphologie, la structure et la composition chimique. La finalité de ces investigations est l'identification du ou des paramètres physico-chimiques influençant de manière significative les réponses photocatalytiques obtenues.

La dernière partie de ce chapitre porte sur la détermination de la densité de défauts structuraux à partir d'analyse RPE. Il s'en suivra d'une corrélation entre la densité de défauts présents au sein de la structure cristalline des catalyseurs et leurs efficacités photocatalytiques.

4.1. Maitrise des conditions de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$

Cette étude consiste à maîtriser les conditions de synthèse afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$. Pour cela, l'influence de la température de synthèse et de recuit de même que la pureté du solvant ont été étudiées. Les efficacités photocatalytiques ont été évaluées sous irradiations UV à partir d'un banc de mesure photocatalytique (**cf. chapitre 3, sous-section 3.2.2**). La démarche expérimentale suivie consiste à enregistrer l'évolution de la concentration en polluants en fonction du temps d'irradiation. Les résultats de mesures obtenus ont été représentés à partir d'un modèle cinétique approprié afin de définir les caractéristiques cinétiques de dégradation associées à chacun des catalyseurs dans le domaine de rayonnement appliqué. Ces mesures ont été effectuées dans les conditions optimales définies dans le **chapitre 3 (cf. chapitre 3, section 3.2)**. Pour réaliser ce travail, les catalyseurs sont mis en suspension à une concentration optimale définie de 5 g.L^{-1} dans une solution de pyriméthanil dont la concentration est de 12 mg.L^{-1} (**cf. chapitre 3, sous-section 3.2.1 et 3.2.2** respectivement). Le volume de la solution préparée est de 0,25 litre et la surface irradiée est de $0,0025 \text{ m}^2$. L'évolution de la concentration relative du pyriméthanil a été évaluée expérimentalement en fonction du temps d'irradiation.

4.1. Maitrise des conditions de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$

Les résultats ont été traités à l'aide d'un modèle cinétique généralisé présenté dans le **chapitre 3** et rappelé par l'**Équation 4.1** (cf. **chapitre 3, sous-section 3.2.3**).

$$r = \frac{dC}{dt} = -\frac{k(I).C}{1 + \beta.C} = -\alpha \cdot \frac{S_{irr}}{V_T} \frac{I_{ph}^n \cdot C}{1 + \beta.C} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Avec, r la vitesse de dégradation ($mg.L^{-1}.s^{-1}$), C la concentration en polluant ($mg.L^{-1}$), $k(I)$ la constante de photodégradation (s^{-1}), S_{irr} la surface irradiée du photoréacteur (m^2), V_T le volume total à traiter (L), $I_{ph}(t)$ la densité de flux de photons ($W.m^{-2}$), n l'ordre de réaction par rapport au flux photonique (sans unité), β la constante de saturation ($L.mg^{-1}$) et α la constante énergétique de dégradation ($L.kJ^{-1}$). Pour identifier les trois paramètres variables n , β et α , l'**Équation 4.1** a été linéarisée en considérant que l'influence de la densité de flux photonique (ordre 1) par rapport à la vitesse de dégradation est linéaire. Elle est donnée par l'**Équation 4.2**.

$$f\left(\frac{C}{C_0}, \beta\right) = \ln\left[\frac{C}{C_0}\right] + \beta C_0 \left[\frac{C}{C_0} - 1\right] = -\alpha \cdot \frac{S_{irr}}{V_T} \cdot I_{ph} \cdot t \quad \text{Eq. 4.2}$$

Avec, C_0 la concentration initiale en polluant ($mg.L^{-1}$) et t le temps d'irradiation (s).

Les valeurs de ces trois paramètres sont issues des résultats obtenus expérimentalement. Pour cela, la fonction $f\left(\frac{C}{C_0}\right)$ linéarisée a été représentée en fonction de la densité de flux de photons. Sous rayonnement UV, le terme α a été déterminé à partir des pentes des droites (coefficient directeur $k(I)$). Le paramètre β , défini à partir du meilleur coefficient de régression linéaire R^2 i.e. : proche de 1, est identique pour chacun des catalyseurs sur ce domaine d'irradiation. La valeur est de $0,0548 L.mg^{-1}$ alors que celle de α issue des pentes des droites varie. Ces dernières sont reportées dans le **Tableau 4.1**, le **Tableau 4.2** et le **Tableau 4.3**. Les résultats expérimentaux obtenus sous rayonnement UV avec le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ élaboré à partir du précurseur de $CaSO_4$ à différentes conditions de synthèse ont été exploités.

Pour finir, la caractérisation physico-chimique du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$ a été réalisée par diffraction de rayon X (DRX), spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS) et spectroscopie Raman.

4.1.1. Effet de la température de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$

Les expériences ont été réalisées avec le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de calcium $CaSO_4$ pour différentes températures de synthèse. L'objectif est de mettre en évidence l'influence ou non de la température de synthèse sur les efficacités photocatalytiques.

La **Figure 4.1** représente les profils de concentration relative expérimentale et simulée du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV. Les résultats ont été obtenus pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé par voie sol-gel à partir du précurseur de $CaSO_4$, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % et pour différentes températures 220 °C, 250 °C et 270 °C. Pour rappel, la température critique de l'éthanol est de 243 °C. Ces températures de synthèse ont été choisies dans le but d'élaborer des catalyseurs en dessous ou au-dessus des conditions supercritiques du solvant. Les cinétiques de dégradation de la **Figure 4.1** indiquent que la concentration en pyriméthanil décroît linéairement, quelle que soit la température utilisée lors de la synthèse du $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$. Il ressort également que le modèle cinétique appliqué aux résultats expérimentaux est représentatif de la cinétique de dégradation. Notons également que, quelle que soit la température de synthèse employée, les profils de dégradations sont relativement proches. Cependant, le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à une température de 250 °C (légèrement au-dessus de la température critique) développe la meilleure efficacité photocatalytique dans ce domaine d'irradiation. Cette valeur de température a également été utilisée par Omri et al. lors de la synthèse de nanoparticules de ZnO par voie sol-gel [Omri 2016]. Meddouri et al. ont démontré que la pression critique reliée à la température critique joue un rôle prépondérant sur la taille des particules, la qualité cristalline et les paramètres de mailles en induisant un stress sur la structure du catalyseur [Meddouri 2014].

Ainsi, la température de séchage supercritique utilisée pour synthétiser les nanoparticules par voie sol-gel présente un optimum des efficacités photocatalytiques. La température de synthèse de 250 °C sera retenue dans la suite de cette étude.

4.1. Maitrise des conditions de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$

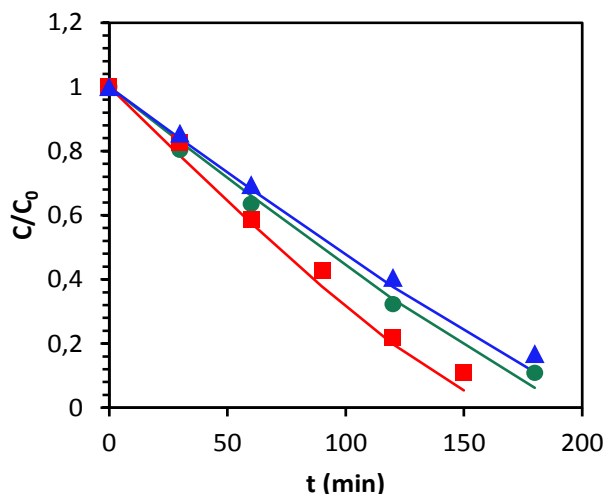


Figure 4.1 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) obtenues à différentes températures de synthèse : 280 °C (▲), 220 °C (●) et 250 °C (■), pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$ et de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ %. Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C

Catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	Température de synthèse (°C)		
	220	250	280
α (L.kJ ⁻¹)	1,4672	1,7898	1,3238

Tableau 4.1 : Constantes énergétiques de dégradation photocatalytique obtenues à différentes températures de synthèse pour le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % et recuit sous air à 300 °C pendant 2 heures

4.1.2. Effet de la température de recuit du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$

La seconde étape de la maitrise des conditions de synthèse consiste à étudier l'influence de la température de recuit des nanoparticules de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à partir du précurseur de $CaSO_4$. Ces catalyseurs sont synthétisés à une température de 250 °C par voie sol-gel en conditions supercritiques avec le précurseur de $CaSO_4$ et de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ %. Les conditions de non recuit ou recuit sous air pendant 2 heures à des températures de 300 °C, 500 °C et 800 °C ont été étudiées. L'évolution de la concentration relative expérimentale et simulée du pyriméthanil est représentée sur la **Figure 4.2** en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV pour le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$. Il ressort que le modèle cinétique représente parfaitement les résultats expérimentaux. Ces derniers montrent que le recuit du $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ à 300 °C et à 500 °C confère des efficacités photocatalytiques similaires sous rayonnement UV. Un facteur proche de 2,3 par rapport au $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ non recuit a été obtenu. En revanche, un recuit à 800 °C dégrade l'efficacité photocatalytique.

La température de recuit influe sur les propriétés morphologiques et physico-chimiques du catalyseur. Omri et al. ont montré que l'augmentation de la température de 250 °C à 500 °C influence légèrement la taille des particules [Omri 2016]. Cependant, l'augmentation de la température de recuit entraîne un stress en tension et des sites vacants diminuant la concentration en porteurs dans la bande de conduction [Caglar 2009]. De plus, le recuit des nanoparticules élimine la présence de fonction organique et la présence de phase secondaire attribuée aux précurseurs utilisés. Ceci conduit à une amélioration de la pureté et de la cristallinité du matériau. A contrario, une température de recuit trop élevée engendre une diminution des performances photocatalytiques. Hayat et al. ont étudié l'influence de la température de recuit du ZnO synthétisé par la voie sol-gel sur la dégradation photocatalytique du phénol sous irradiation UV [Hayat 2011]. Ils ont observé que l'augmentation de la température de recuit de 400 °C à 700 °C engendre également une diminution des cinétiques de dégradation, due à une augmentation de la taille des particules par agglomération. Il en ressort qu'un recuit à 500 °C présente une meilleure activité photocatalytique. Omri et al. ont constaté qu'une température de recuit supérieure à 500 °C augmente la taille des particules dû à un phénomène d'agrégation nucléaire [Omri 2016]. Cependant dans notre cas, il est important de noter que la meilleure efficacité photocatalytique a été obtenue pour un recuit à 300 °C.

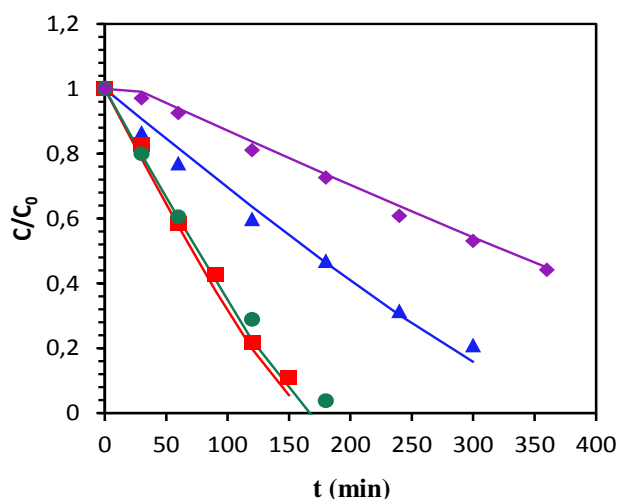


Figure 4.2 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à 250 °C à partir du précurseur de $CaSO_4$ et de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ %, non recuit (\blacktriangle) ou recuit sous air pendant 2 heures à différentes températures : 800 °C (\blacklozenge), 500 °C (\bullet) et 300 °C (\blacksquare)

4.1. Maitrise des conditions de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$

Catalyseur	Température de recuit (°C)			
	non recuit	300	500	800
$Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$				
α (L.kJ ⁻¹)	0,7826	1,7898	1,7636	0,4285

Tableau 4.2 : Constantes énergétiques de dégradation photocatalytique obtenues pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à 250 °C à partir du précurseur de $CaSO_4$ et de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % non recuit ou recuit sous air pendant 2 heures à différentes températures

Les résultats de cette étude en accord avec les résultats issus de la littérature montrent un optimum de la température de recuit sur les efficacités du processus de dégradation photocatalytique. Dans la suite de cette étude, le choix s'est porté sur une température de recuit de 300 °C d'un point de vue des performances photocatalytiques, mais également d'un point de vue économique.

4.1.3. Effet de la pureté du solvant du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$

L'effet de la pureté du solvant a également été évalué sur les efficacités photocatalytiques. Pour cela, les catalyseurs $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisés à une température de 250 °C à partir du précurseur de $CaSO_4$ avec de l'éthanol à différentes puretés, 80 %, 90 %, 96 % et $\geq 99,8$ % et recuit à 300 °C ont été étudiés. Les évolutions de la concentration relative expérimentale et simulée du pyriméthanil pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ sont présentées en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV sur la **Figure 4.3**. Comme précédemment, les profils de dégradation obtenus expérimentalement s'ajustent parfaitement au modèle cinétique. Ils montrent une baisse de l'efficacité lorsque la pureté de l'éthanol diminue de $\geq 99,8$ % à 80 %. Il est important de noter que le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé avec de l'éthanol non dénaturé (pureté $\geq 99,8$ %) présente la meilleure efficacité photocatalytique avec une dégradation totale du pyriméthanil en 120 minutes d'irradiation UV. L'utilisation de solvant dénaturé lors de la synthèse de matériau peut probablement engendrer une modification de la cristallinité ainsi que l'apparition de défauts ou d'impuretés. Dans le cadre de cette étude, la présence de ces défauts dans le matériau peut être à l'origine de recombinaisons affectant de manière significative l'activité photocatalytique. Les résultats obtenus mettent en évidence une influence du niveau de pureté du solvant sur les cinétiques de dégradation de la molécule pyriméthanil.

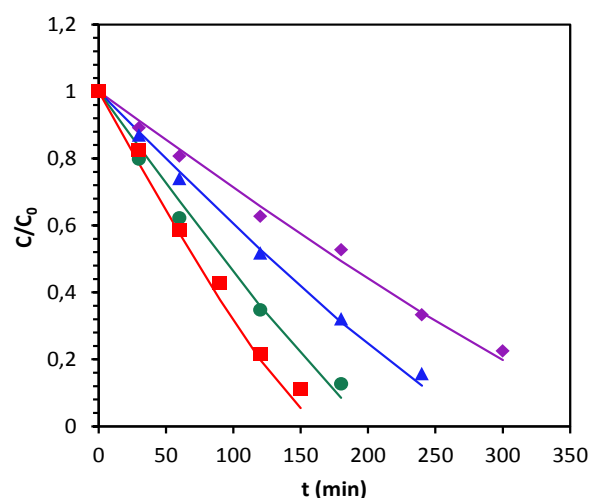


Figure 4.3 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de l'UV (250-400 nm) pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à 250 °C à partir du précurseur de $CaSO_4$ avec de l'éthanol à différentes puretés : 80 % (♦), 90 % (▲), 96 % (●) et $\geq 99,8$ % (■). Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures

Catalyseur	Pureté de l'éthanol (%)			
	80	90	96	$\geq 99,8$
$Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$				
α (L.kJ ⁻¹)	0,7787	1,0492	1,5873	1,7898

Tableau 4.3 : Constantes énergétiques de dégradation photocatalytique pour le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à 250 °C à partir du précurseur de $CaSO_4$ à différente pureté d'éthanol et recuit sous air à 300 °C pendant 2 heures

Pour conclure, la maîtrise des conditions de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de calcium $CaSO_4$ a permis de mettre en évidence que les paramètres tels que la température de synthèse, de recuit et la pureté du solvant influent significativement les efficacités photocatalytiques.

Il est important de maîtriser ces conditions de synthèse pour réaliser une étude comparative. Il en ressort que la meilleure efficacité photocatalytique du $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ à partir du précurseur de calcium $CaSO_4$ est obtenue avec une température de synthèse de 250 °C, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % et un recuit à 300 °C. Le choix de ces paramètres dans la synthèse est un facteur clé pour l'obtention de nanoparticules de haute qualité et par conséquent de développer des catalyseurs performants en photocatalyse.

4.1. Maitrise des conditions de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$

4.1.4. Analyse de la structure et de la composition chimique du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$

Une étude de caractérisation a été réalisée sur le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé par voie sol-gel à partir du précurseur de calcium $CaSO_4$ dans les conditions optimales définies précédemment. Ces dernières sont une température de synthèse de 250 °C, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % et un recuit sous air à 300 °C pendant 2 heures. L'objectif de cette étude est d'évaluer la modification de structure et celle des paramètres physico-chimiques induite par ces conditions de synthèse. Pour cela, les différentes techniques utilisées pour analyser la composition chimique ainsi que la structure du catalyseur étudié sont respectivement l'EDS, la spectroscopie Raman et la DRX.

4.1.4.1. Caractérisation chimique : EDS

Les compositions chimiques du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$ ont été déterminées à partir de l'analyse EDS. Le spectre d'analyse élémentaire représenté sur la **Figure 4.4** indique clairement la présence des raies d'émission du zinc, de l'oxygène et du calcium. Cependant, une raie d'émission supplémentaire attribuée au soufre a été observée. La présence de cet élément chimique est directement issue du précurseur de $CaSO_4$ utilisé lors de la synthèse de ce catalyseur.

Les compositions chimiques élémentaires du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ ont été reportées dans le **Tableau 4.4**. En tenant compte de l'ordre de grandeur de l'erreur instrumentale de ± 1 %, les compositions chimiques obtenues pour ce catalyseur montrent que la stœchiométrie n'est pas respectée. Cela est lié à la présence de l'élément chimique supplémentaire, le soufre. Cependant, la concentration en calcium est en accord avec la concentration théorique de 10 % à ± 1 %. Notons que les pourcentages atomiques du soufre et du calcium sont identiques. Il est important de noter que la présence du soufre indique probablement que le calcium n'est pas introduit en totalité dans la matrice du ZnO.

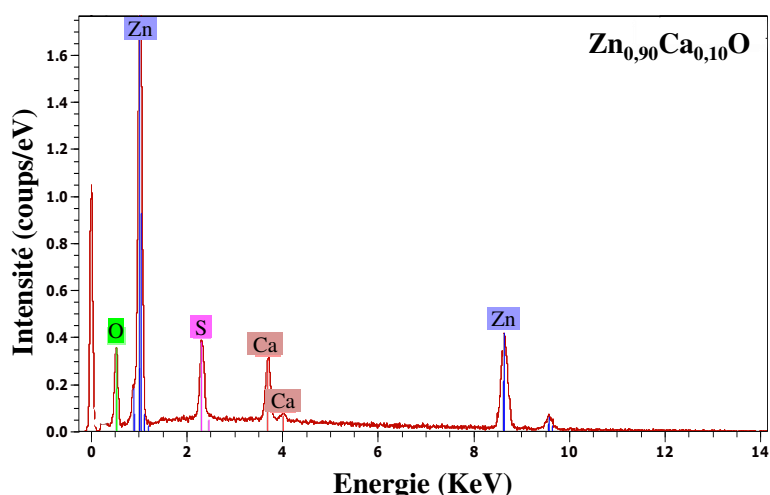


Figure 4.4 : Spectre EDS des nanoparticules de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à 250 °C à partir du précurseur de $CaSO_4$, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % et recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures

Catalyseur	Précurseur	[Ca]/[Zn]	Zinc (at.%)	Oxygène (at.%)	Calcium (at.%)	Soufre (at.%)
$Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	$CaSO_4$	0,12	44,08	44,47	5,55	5,90

Tableau 4.4 : Composition chimique des nanoparticules de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à 250 °C à partir du précurseur de $CaSO_4$, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % et recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures

4.1.4.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

Une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée sur le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé. Pour rappel, le ZnO présent sous la forme d'une structure wurtzite appartient au groupe d'espace C_{6v}^4 ($P6_3mc$). La maille primitive du ZnO possède 9 modes de phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin. La théorie des groupes confère le mode de symétrie optique $1A_1 + 1E_1 + 2E_2 + 2B_1$ au point Γ de la zone de Brillouin. Les modes polaires A_1 et E_1 sont divisés chacun en composantes optiques longitudinales (LO) et optiques transversales (TO). Les modes non polaires E_2 se décomposent en deux modes de phonons à basse et haute fréquence notée respectivement $E_2(\text{low})$ et $E_2(\text{high})$. Les modes A_1 , E_1 et E_2 sont des modes Raman actifs. A contrario, le mode B_1 est inactif en Raman.

4.1. Maitrise des conditions de synthèse du catalyseur $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisé à partir du précurseur de CaSO_4

Le spectre de diffusions Raman du catalyseur $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ a été représenté sur une plage comprise entre 200 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} (**Figure 4.5**). Les modes de vibrations observés tels que $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{LO})$ et $2A_1(\text{LO})$ localisés à 331 cm^{-1} , 415 cm^{-1} , 437 cm^{-1} , 574 cm^{-1} , 584 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} sont attribués à des phonons optiques de ZnO [Damen 1966; Calleja 1977; Cuscó 2007]. Le pic à 331 cm^{-1} correspond à la diffusion Raman du second ordre. De plus, le pic intense situé à 437 cm^{-1} est attribué au mode de phonons à haute fréquence. Il correspond à un mouvement de vibration de l'oxygène et caractérise la structure wurtzite du ZnO [Singh 2009]. Notons que l'apparition du mode de vibration $E_1(\text{LO})$ situé à 584 cm^{-1} implique la présence de défauts de structures attribués à des lacunes d'oxygènes, des sites vacants de zinc ou des impuretés [Xing 2003]. D'autre part, des vibrations supplémentaires situées à 497 cm^{-1} , 608 cm^{-1} , 625 cm^{-1} , 674 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} et 1128 cm^{-1} ont été identifiées et attribuées au mode de vibration du précurseur de CaSO_4 [Berenblut 1973; Chen 2001]. Notons que l'apparition de ces modes de vibrations supplémentaires est probablement due à la limite de la solubilité des atomes de calcium substituant les sites interstitiels de zinc dans la matrice du ZnO . L'analyse EDS en accord avec celle de spectroscopie Raman indique que le calcium n'est probablement pas introduit dans la matrice du ZnO .

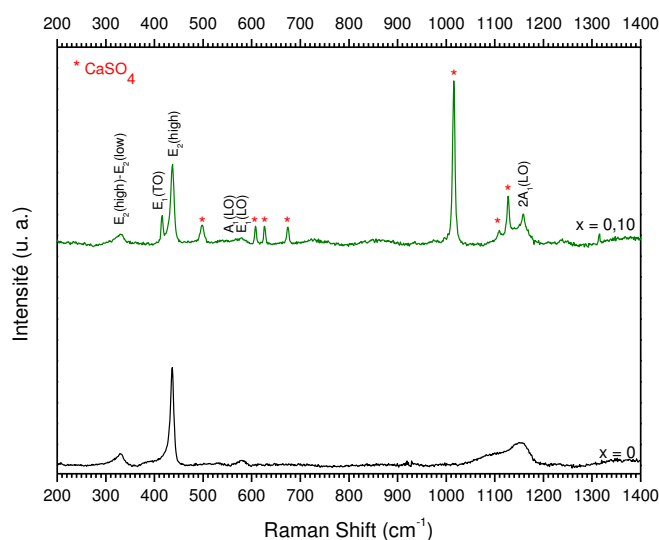


Figure 4.5 : Spectres de diffusion Raman acquis à température ambiante des nanoparticules de ZnO et de $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisées à 250 °C à partir du précurseur de CaSO_4 , de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8\%$ et recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures

4.1.4.3. Caractérisation structurale : DRX

L'analyse par DRX a été réalisée dans l'optique de confirmer la présence des phases constituants le catalyseur $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisé. Le diffractogramme des rayons X est présenté sur la **Figure 4.6**. Les principales raies de diffraction associées à la structure hexagonale wurtzite de ZnO sont indexées suivant les réflexions des plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) respectivement à des angles de diffraction de $2\theta = 31,82^\circ, 34,47^\circ, 36,30^\circ, 47,59^\circ, 56,64^\circ, 62,90^\circ, 66,42^\circ, 67,99^\circ$ et $69,13^\circ$. L'identification de ces raies est en accord avec le diffractogramme des rayons X standard du ZnO issu du fichier JCPDS de numéro de table 36-1451. Cependant, la présence d'une autre phase secondaire est observée. De la même manière, elle est attribuée au précurseur de CaSO_4 , utilisé lors de la synthèse par voie sol-gel de ces nanoparticules, identifiée à partir de la base de données JCPDS de numéro de table 37-1496 [McMurdie 1986].

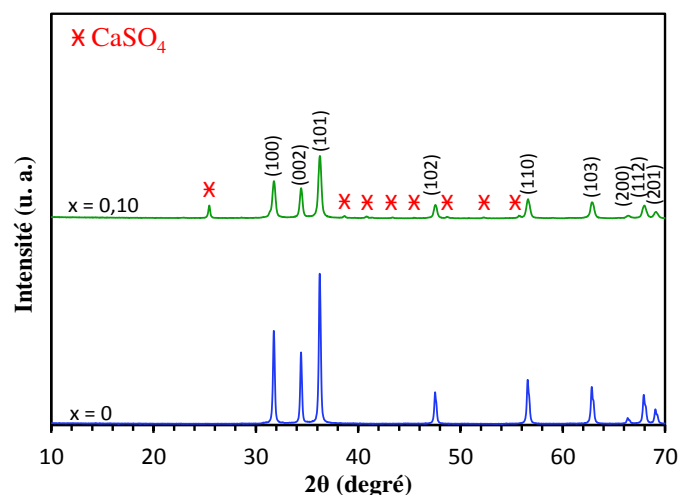


Figure 4.6 : Diffractogramme des rayons X des nanoparticules de ZnO et de $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisées à 250°C à partir du précurseur de CaSO_4 , de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8\%$ et recuites sous air à 300°C pendant 2 heures

Par ailleurs, les paramètres de maille $a = b$ et c ont également été déterminés à partir des positions des raies de diffraction (100) et (002) pour le catalyseur $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$. Les valeurs obtenues, reportées dans le **Tableau 4.5**, sont relativement proches de celle du ZnO issu de la littérature à savoir $a = b = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,193 \text{ \AA}$ [Heller 1950; Reeber 1970]. Il est important de noter qu'aucun décalage des raies de diffraction du $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ n'est observé par rapport à celles du ZnO. Ceci est attribué à la non-intégration du calcium dans la matrice du ZnO. La taille moyenne des cristallites, calculée à partir de l'équation de Scherrer, (**Équation 2.3**, cf. chapitre 2, sous sous-section 2.2.4.1) est de l'ordre de 28 nm.

4.2. Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible

Catalyseur $Zn_{1-x}Ca_xO$, $CaSO_4$							
x	$2\theta_{(100)}$ (°)	$d_{(100)}$ (Å)	$2\theta_{(002)}$ (°)	$d_{(002)}$ (Å)	a = b (Å)	c (Å)	G (nm)
0	31,735	2,819	34,420	2,605	3,255	5,210	24,61
0,10	31,746	2,802	34,480	2,592	3,235	5,184	28,57

Tableau 4.5 : Récapitulatif de la position des raies de diffraction (100) et (002), de la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, des paramètres de mailles et de la taille moyenne des cristallites extraites des diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de ZnO et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à 250 °C à partir du précurseur de $CaSO_4$, de l'éthanol d'une pureté $\geq 99,8$ % et recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures

Les résultats obtenus par DRX corroborent ceux de l'EDS et de la spectroscopie Raman confirmant que le calcium n'est pas inséré dans la matrice du ZnO. Pour y parvenir, un élargissement de cette étude vers l'utilisation d'autres précurseurs de calcium semble être nécessaire.

4.2. Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible

Dans cette section, deux axes ont été développés. Le premier axe porte sur l'influence de la nature et de la concentration du précurseur de calcium, utilisé lors de la synthèse du $Zn_{1-x}Ca_xO$, sur les réponses photocatalytiques. Les catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ synthétisés par voie sol-gel à partir des précurseurs de calcium tels que $CaCO_3$, $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ ont été étudiés. Ce travail a été réalisé pour des concentrations x en calcium variant de 0 à 0,20 et recuit à 300 °C, dans le but d'insérer le calcium dans la matrice du ZnO et de définir les paramètres clés impactant les efficacités photocatalytiques. Pour cela, des expérimentations ont été menées sur le banc de mesure photocatalytique afin d'évaluer les efficacités photocatalytiques sous rayonnement UV et visible. Le second axe relate des caractérisations morphologiques, chimiques et structurales en vue de mettre en évidence les paramètres physico-chimiques impactant les efficacités photocatalytiques obtenues.

4.2.1. Efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) pour différents précurseurs de calcium

Dans la littérature, la concentration en dopant joue un rôle essentiel sur les réponses photocatalytiques [Liqiang 2004; Zhang 2006; Fu 2011; Bloh 2012; Selvam 2013]. Pour ces raisons, une étude a été réalisée sur le catalyseur $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisé par voie sol-gel à partir de quatre précurseurs de calcium différents tels que le $CaSO_4$, $CaCO_3$, $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$.

Les catalyseurs sont mis en suspension à une concentration optimale définie de 5 g.L^{-1} dans une solution de pyriméthanil à une concentration de 12 mg.L^{-1} . Cette solution a été soumise soit à un rayonnement UV de $45,7 \text{ W.m}^{-2}$ correspondant à une plage spectrale de 250 à 400 nm, soit à un rayonnement visible de 315 W.m^{-2} (400 à 560 nm) (**Figure 3.11**, cf. chapitre 3, sous-section 3.2.2). Dans les deux cas, la même démarche d'analyse a été suivie pour évaluer l'efficacité photocatalytique des catalyseurs. Un modèle cinétique généralisé décrit par l'Équation 4.1 a été utilisé (cf. chapitre 4, section 4.1). Dans le domaine de l'UV, à l'exception du paramètre α , les valeurs des autres paramètres n et β identifiées dans la section 4.1 du chapitre 4 restent inchangées. Pour rappel, la valeur de n est égale à 1 et celle de β est de $0,0548 \text{ L.mg}^{-1}$ pour chacun des catalyseurs. En revanche dans le domaine du visible, le paramètre β a été de nouveau déterminé pour tous les catalyseurs. Une valeur unique de ce dernier de $0,0396 \text{ L.mg}^{-1}$ a été définie. Les valeurs de α ont été obtenues sous rayonnement UV et visible à partir des pentes des droites de chacun des catalyseurs. Ce modèle cinétique a été utilisé tout au long de cette étude avec les catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisés à partir des précurseurs $CaSO_4$, $CaCO_3$, $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ que ce soit dans le domaine de l'UV ou celui du visible afin d'être représentatif des résultats expérimentaux.

Les constantes α sont représentées sur deux plages de rayonnement, UV sur la **Figure 4.7** et visible sur la **Figure 4.8**. Elles présentent la variation de la constante énergétique de dégradation du pyriméthanil en fonction de la concentration x en calcium pour les quatre précurseurs envisagés. Quel que soit le domaine d'irradiation étudié, les résultats montrent que les catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisés à partir des précurseurs de calcium $CaCO_3$, $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ sont photosensibles.

4.2. Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible

Dans le domaine de l'UV, il ressort deux tendances. La première montre que le précurseur de $CaCO_3$ induit un optimum pour une concentration en x égale à 0,10. La seconde est que les deux autres précurseurs tendent à diminuer l'efficacité photocatalytique. Pour rappel, le catalyseur P25 présente une efficacité photocatalytique sous rayonnement UV de $2,715 L.kJ^{-1}$. Une attention particulière a été portée sur la variation de l'efficacité photocatalytique des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,05 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur de $CaCO_3$ en fonction de la concentration en calcium. En effet, cette dernière présente un optimum pour une valeur de x de 0,10. A contrario, pour les composés $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisés avec les deux autres précurseurs, le $CaCl_2$ et le $Ca(NO_3)_2$, une augmentation de la concentration en calcium tend à diminuer l'efficacité photocatalytique. Dans ce cas, cet effet est nettement plus prononcé pour le précurseur de $CaCl_2$ qu'avec celui du $Ca(NO_3)_2$. Il est important de noter que le $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,05 \leq x \leq 0,20$) synthétisé avec le précurseur de $CaCO_3$ améliore l'efficacité photocatalytique sous rayonnement UV par rapport à celle du ZnO . Notons que parmi ces concentrations en calcium, le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ confère la meilleure efficacité. Elle est nettement supérieure de 1,5 fois à celle du ZnO . En revanche, les efficacités photocatalytiques du $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisé avec le précurseur de $CaCl_2$ et de $Ca(NO_3)_2$ sont dégradées par rapport à celle du ZnO .

Dans le domaine du visible, l'efficacité photocatalytique est nettement plus faible que dans le domaine de l'UV. Un facteur d'efficacité de 175 est obtenu entre ces deux domaines spectraux. Il ressort également deux tendances. La première est une légère augmentation de l'efficacité photocatalytique en présence du précurseur de $CaCO_3$. La seconde tend à montrer que les deux autres précurseurs décroissent l'efficacité photocatalytique. Pour rappel, le catalyseur P25 n'est pas photosensible sous rayonnement visible. Les résultats photocatalytiques du $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,05 \leq x \leq 0,20$) synthétisé avec le précurseur de $CaCO_3$ présentent une tendance linéaire avec une variation de l'efficacité photocatalytique relativement faible de $\pm 0,0009 L.kJ^{-1}$. Pour le $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisé avec le précurseur de $Ca(NO_3)_2$ et $CaCl_2$, l'efficacité photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration en calcium. Cette similitude de tendance a également été observée dans le domaine de l'UV. Notons que la synthèse du $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) à partir de ces précurseurs $Ca(NO_3)_2$ et $CaCl_2$ présente des effets néfastes sur les efficacités photocatalytiques dans le domaine du visible par rapport au ZnO .

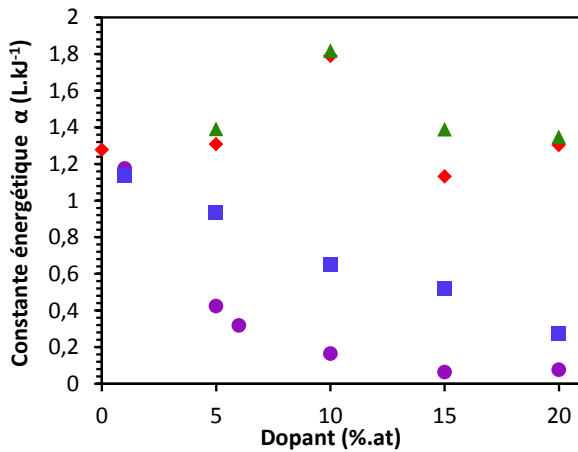


Figure 4.7 : Variation de la constante énergétique de dégradation du pyriméthanil en fonction de la concentration en dopant ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) à partir du spectre UV (250-400 nm) pour différents catalyseurs en suspension : (♦) $Zn_{1-x}Ca_xO$ avec le précurseur de $CaSO_4$, (▲) $Zn_{1-x}Ca_xO$ avec le précurseur de $CaCO_3$, (■) $Zn_{1-x}Ca_xO$ avec le précurseur de $Ca(NO_3)_2$ et (●) $Zn_{1-x}Ca_xO$ avec le précurseur de $CaCl_2$. Les nanocatalyseurs synthétisés sont recuits sous air à 300 °C pendant 2 heures

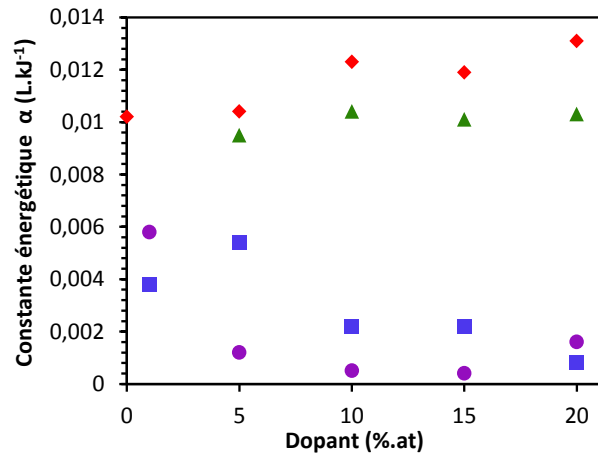


Figure 4.8 : Variation de la constante énergétique de dégradation du pyriméthanil en fonction de la concentration en dopant ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) à partir du spectre visible (400-560 nm) pour différents catalyseurs en suspension : (♦) $Zn_{1-x}Ca_xO$ avec le précurseur de $CaSO_4$, (▲) $Zn_{1-x}Ca_xO$ avec le précurseur de $CaCO_3$, (■) $Zn_{1-x}Ca_xO$ avec le précurseur de $Ca(NO_3)_2$ et (●) $Zn_{1-x}Ca_xO$ avec le précurseur de $CaCl_2$. Les nanocatalyseurs synthétisés sont recuits sous air à 300 °C pendant 2 heures

Pour conclure, les efficacités photocatalytiques obtenues varient considérablement suivant la nature et la concentration du précurseur de calcium utilisé lors de la synthèse des nanocatalyseurs par voie sol-gel en conditions de séchage supercritiques. Les résultats obtenus avec les catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisés à partir du précurseur de calcium $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ sont considérablement dégradés. Cependant, le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaCO_3$ dans les conditions optimales confère la meilleure efficacité photocatalytique dans le domaine spectral de l'UV. Ces résultats sont en accord avec ceux issus de la littérature. Ils mettent en évidence un optimum de concentration du dopant pour laquelle l'efficacité de dégradation de polluant est maximale [Anandan 2007; Bloh 2012; Umar 2015; Ba-Abbad 2015].

Lors du dopage du ZnO, l'amélioration de l'activité photocatalytique, par augmentation de la concentration en dopant, se traduit par une diminution de l'intervalle de la bande interdite, conduisant à une absorption efficace de photons de plus basses énergies. De plus, le dopage crée des sites de piégeages. Ces derniers affectent la durée de vie des porteurs de charges. Par conséquent, les recombinaisons des charges sont réduites et induisent une amélioration des réponses photocatalytiques [Hoffmann 1995; Linsebigler 1995; Umar 2013; 2015].

4.2. Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible

À l'inverse, une concentration en dopant trop élevée entraîne l'apparition de pièges multiples de porteurs de charges, conduisant à une augmentation des recombinaisons et diminuant ainsi l'efficacité photocatalytique [Wilke 1999; Liqiang 2004].

Dans le domaine du visible, le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaCO_3$ présente une efficacité proche de celle du ZnO . L'efficacité est relativement faible.

Cette étude a permis de mettre en évidence deux paramètres clés responsables de la variation des performances photocatalytiques. Le premier paramètre réside dans le choix de la nature du précurseur sélectionné pour synthétiser les nanoparticules par voie sol-gel. Le second est la concentration en dopant utilisée pour un même précurseur. La combinaison de ces deux paramètres est primordiale pour améliorer les efficacités photocatalytiques des catalyseurs.

4.2.2. Caractérisations morphologiques, structurales et chimiques

Une étude complémentaire est entreprise à travers des caractérisations sur les catalyseurs de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) élaborés par voie sol-gel à partir des trois précurseurs de calcium : $CaCO_3$, $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$, en conditions de séchage supercritiques $T = 250$ °C et recuit à 300 °C. L'objectif est de comprendre et définir les paramètres physico-chimiques clés permettant d'améliorer les performances des catalyseurs. Pour cela, une série d'analyses a été menée pour définir les propriétés morphologiques, compositionnelles et structurales à partir du MEB, du MET, de l'EDS, de la DRX et de la spectroscopie Raman. Ces analyses ont été effectuées sur tous les catalyseurs étudiés.

Au vu des résultats photocatalytiques obtenus précédemment, seul le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé avec les trois précurseurs de calcium est analysé par MEB, MET et EDS. En revanche, toutes les concentrations en calcium des différents catalyseurs sont présentées dans les analyses de DRX et de spectroscopie Raman en vue d'une meilleure compréhension.

4.2.2.1. Caractérisations morphologiques : MEB et MET

Les catalyseurs ZnO et $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisés à partir des précurseurs de calcium tels que le CaCO_3 , le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ont été étudiés par MEB pour observer l'évolution de la morphologie ainsi que la taille des cristallites. Les images MEB de la **Figure 4.9** représentent les poudres nanométriques de ZnO et de $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisées avec les trois précurseurs de calcium et recuits sous air à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures. Les **Figure 4.9.a** et **b** montrent respectivement que les nanoparticules de ZnO et de $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisées à partir du précurseur de CaCO_3 , présentent une forme de cristallites principalement quasi-sphérique avec une distribution de taille relativement faible et homogène centrée sur 30 nm . L'ordre de grandeur de ces cristallites varie entre 20 et 40 nm . La taille des cristallites obtenues avec le précurseur de CaCO_3 est plus faible que celle des nanoparticules de ZnO . En revanche, sur les **Figure 4.9.c** et **d** correspondant respectivement aux nanoparticules obtenues avec le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, les cristallites sont de formes quasi-sphériques, hexagonales voire même une présence de bâtonnets. Ces nanoparticules présentent une taille variant de 20 à 200 nm . Il est important de noter que la forme et la taille des cristallites dépendent de la nature des précurseurs utilisés lors de la synthèse de nanoparticules à base d'oxyde de zinc.

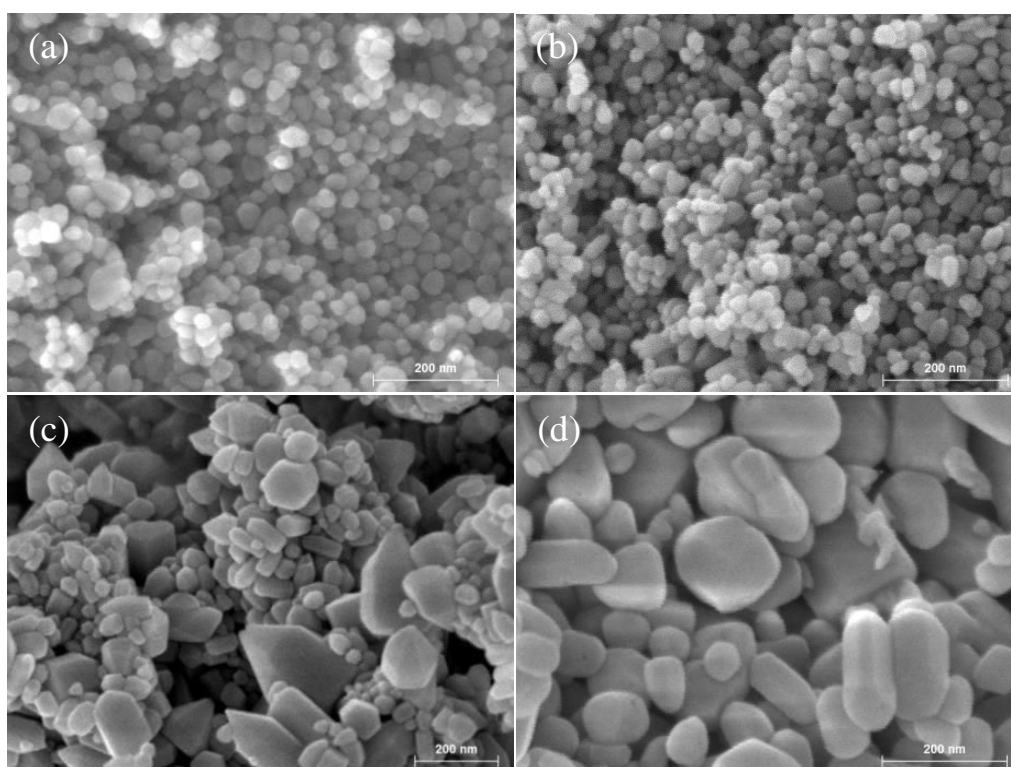


Figure 4.9 : Images MEB des nanoparticules de ZnO (a) et de $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisées à partir du précurseur : de CaCO_3 (b), de CaCl_2 (c) et de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (d). Les nanoparticules sont recuites sous air à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures

4.2. Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible

Afin d'affiner cette étude sur la forme et la taille des cristallites, des analyses supplémentaires par MET ont été réalisées. L'observation des nanoparticules de ZnO et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$, synthétisées avec les trois précurseurs de calcium, est présentée sur la **Figure 4.10**. Les nanoparticules de ZnO et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées avec le précurseur de $CaCO_3$, représentées respectivement sur les **Figure 4.10.a** et **b** ont une forme quasi-sphérique avec une taille moyenne comprise entre 21 et 40 nm. En revanche, pour les deux autres précurseurs, **Figure 4.10.c** et **d**, une forme de cristallite quasi-sphérique, hexagonale ainsi que des bâtonnets hexagonaux ont été observé. La taille moyenne de ces nanoparticules varie entre 30 et 200 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par MEB. Notons que la nature du précurseur de calcium pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ influe de manière significative sur la morphologie et la taille des particules.

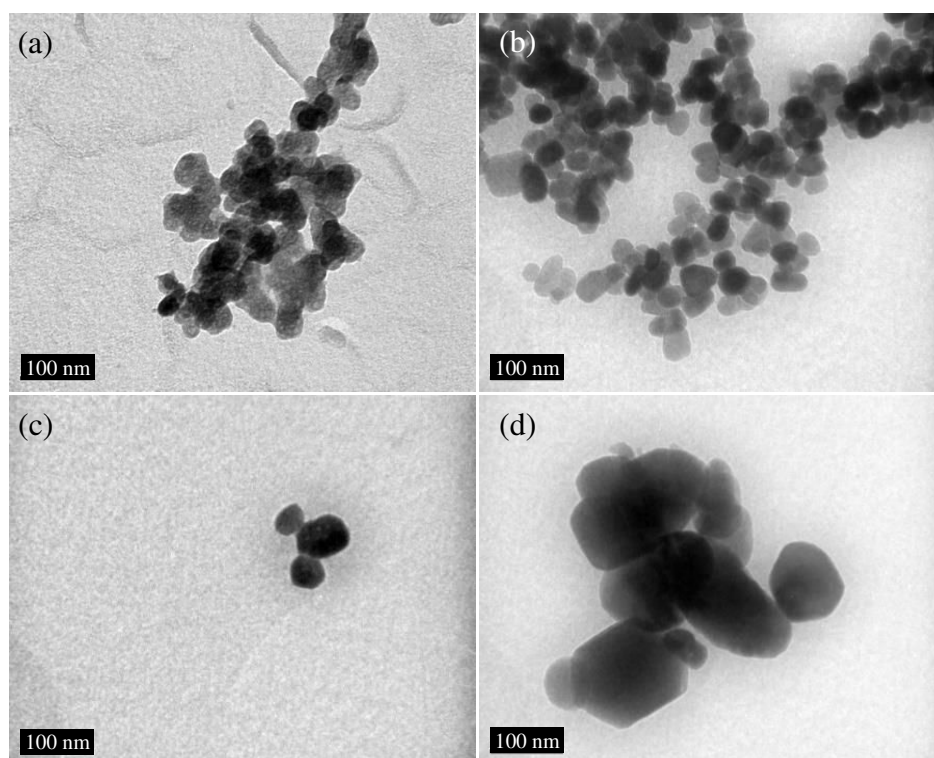


Figure 4.10 : Images MET des nanoparticules de ZnO (a) et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à partir du précurseur : de $CaCO_3$ (b), de $CaCl_2$ (c) et de $Ca(NO_3)_2$ (d). Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures

4.2.2.2. Caractérisations chimiques : EDS

L'analyse élémentaire de la composition chimique des éléments constituant les nanocatalyseurs de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisés avec les différents précurseurs de calcium tels que le $CaCO_3$, le $CaCl_2$ et le $Ca(NO_3)_2$ a été effectuée à partir des mesures EDS. Les spectres d'analyse EDS identifient clairement les raies d'émission du zinc, de l'oxygène et du calcium (**Figure 4.11**). Cependant, trois raies d'émission supplémentaires, celles du carbone, de l'azote et du chlore, apparaissent dans le cas du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir des précurseurs de $CaCO_3$, $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ respectivement (**Figure 4.11.a, b et c**). La présence de ces éléments chimiques est directement issue de la nature du précurseur de calcium utilisé lors de leur synthèse. Par ailleurs, pour une concentration $x = 0,05$, le $Zn_{0,95}Ca_{0,05}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaCO_3$ ne présente que les raies d'émission du zinc, de l'oxygène et du calcium. Aucune raie d'émission du carbone n'est observée. Les compositions chimiques élémentaires du composé $Zn_{0,95}Ca_{0,05}O$ élaboré à partir du précurseur de $CaCO_3$ et des catalyseurs $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisés avec les trois précurseurs de calcium sont rapportées dans le **Tableau 4.6**. Elles tiennent compte de l'ordre de grandeur de l'erreur instrumentale de $\pm 1 \%$.

Les valeurs des compositions chimiques élémentaires pour le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $Ca(NO_3)_2$ montrent que la stœchiométrie n'est pas respectée. Cela est lié à la présence de l'élément azote dans le catalyseur synthétisé. Cependant, la concentration en calcium est en accord avec la concentration théorique de 10 % à $\pm 1 \%$. Néanmoins, une déficience importante en oxygène est observée. Pour le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé avec le précurseur de $CaCl_2$, un écart important à la stœchiométrie est constaté. Une importante présence de chlore et de calcium ainsi qu'une importante déficience en zinc sont observées. En revanche, les compositions chimiques élémentaires obtenues pour le $Zn_{1-x}Ca_xO$ synthétisé avec le précurseur $CaCO_3$ pour une concentration x de 0,05 et x de 0,10 sont quasi-stœchiométriques. En effet, le pourcentage atomique de l'élément chimique Ca est en accord avec les conditions de synthèse à savoir de 5 % et 10 % à 1 % près, d'autant plus qu'une faible présence de carbone est observée pour $x = 0,10$. Dans ces conditions, il est important de noter que la valeur de la composition atomique du zinc, rajoutée à celle du calcium, montrent que ce dernier est présent en quasi-totalité dans la matrice du ZnO. Ceci n'est pas le cas pour les composés élaborés à partir des autres précurseurs. La nature du précurseur ainsi que sa concentration présentent des effets indésirables seulement dans le cas du $CaCl_2$ et du $Ca(NO_3)_2$.

4.2. Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible

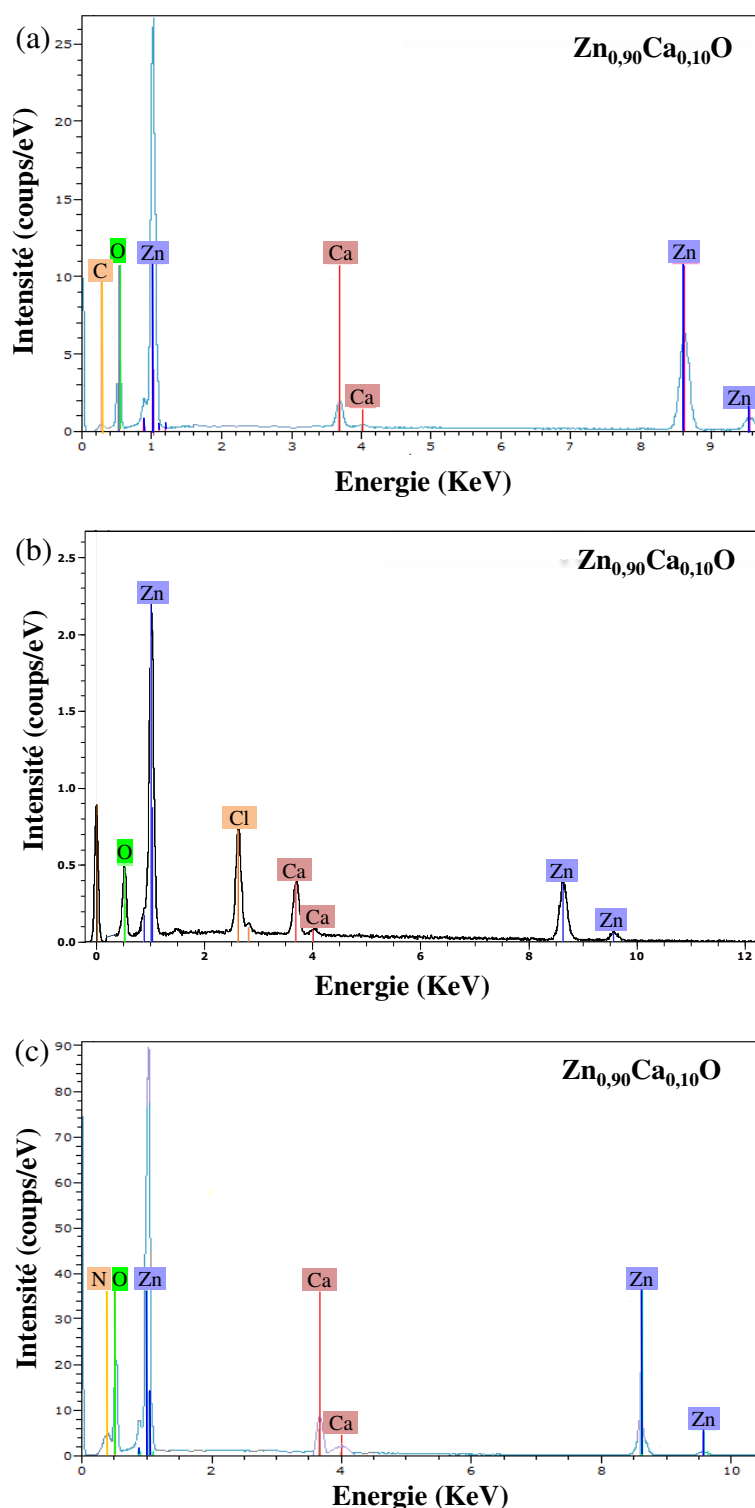


Figure 4.11 : Spectres EDS des nanoparticules de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à partir du précurseur de $CaCO_3$ (a), de $CaCl_2$ (b) et de $Ca(NO_3)_2$ (c) recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures

Catalyseur	Précurseur	[Ca]/[Zn]	Zinc (at.%)	Oxygène (at.%)	Compositions atomiques (at.%)
$Zn_{0,95}Ca_{0,05}O$	$CaCO_3$	0,05	47,02	50,37	Ca : 2,61
$Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	$CaCO_3$	0,10	44,27	50,25	Ca : 4,44 C : 1,04
	$CaCl_2$	0,10	26,65	51,56	Ca : 8,34 Cl : 13,45
	$Ca(NO_3)_2$	0,10	50,06	40,08	Ca : 5,10 N : 4,76

Tableau 4.6 : Composition chimique élémentaire des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0,05$ et $x = 0,10$) synthétisées à partir du précurseur de $CaCO_3$ et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à partir du précurseur de $CaCl_2$ et de $Ca(NO_3)_2$ recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures

4.2.2.3. Caractérisations structurales : DRX

Pour appuyer les résultats obtenus précédemment et en vue d'une meilleure compréhension, la structure des catalyseurs de ZnO et de $Zn_{1-x}Ca_xO$ synthétisés avec les différents précurseurs de calcium : $CaCO_3$, $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ à différentes concentrations en calcium ($x = 0 ; 0,01 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20$) a également été analysée par DRX. Les diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ synthétisées à partir des trois précurseurs de calcium à des concentrations x variant de 0 à 0,20 sont représentés sur la **Figure 4.12**. L'identification de la phase obtenue sur ces diffractogrammes est en accord avec le diffractogramme des rayons X standard du ZnO issu du fichier JCPDS de numéro de table 36-1451 (cf. **chapitre 2, Figure 2.15**). Les principales raies de diffraction correspondent à la structure hexagonale wurtzite de la phase ZnO (groupe spatial $P6_3mc$). De plus, la raie de diffraction suivant le plan cristallographique (002) est plus fine que les raies (101) et (100). Ceci confirme que la forme cristalline est asymétrique. L'augmentation de la concentration en calcium dans la matrice du ZnO entraîne une diminution du degré de cristallinité des catalyseurs. En effet, pour une valeur de $x \geq 0,10$ dans le cas des précurseurs de $CaCO_3$ et de $Ca(NO_3)_2$ et $x \geq 0,05$ avec le $CaCl_2$, une autre phase secondaire apparaît, indépendamment de la phase ZnO. L'intensité relative des raies ainsi que le nombre de raies correspondantes à la phase secondaire augmentent avec l'augmentation de la concentration en calcium. Sur les **Figure 4.12.a** et **c**, la phase secondaire qui apparaît pour le $Zn_{1-x}Ca_xO$, synthétisé à partir des précurseurs de $CaCO_3$ et de $Ca(NO_3)_2$ pour une concentration en calcium supérieure à 0,10, a été attribuée aux précurseurs de calcium utilisés lors de la synthèse des nanoparticules par voie sol-gel [Swanson 1953; Kontoyannis 1999; Linnow 2007]. Notons que l'apparition de cette phase secondaire est probablement due à une limitation de la solubilité des atomes de calcium remplaçant les sites interstitiels de zinc dans la matrice du ZnO.

4.2. Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible

A contrario, la phase secondaire observée pour le $Zn_{1-x}Ca_xO$ synthétisé à partir du précurseur de $CaCl_2$ pour une concentration en calcium supérieure ou égale à 0,05 sur la **Figure 4.12.b** est attribuée au composé hydroxyle de zinc $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Cette dernière a été identifiée à partir de la base de données JCPDS et du numéro de table 07-0155. Elle se forme à partir de la réaction chimique entre le précurseur de zinc et celui de calcium ($CaCl_2$) lors de la synthèse du catalyseur. Lindner et al. rapportent que les ions organiques Cl^- dégradent les performances photocatalytiques [Lindner 1997]. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus en photocatalyse dans la **sous-section 4.2.1** du **chapitre 4**. Cependant, une autre phase secondaire apparaît sur la **Figure 4.12.c** dans le cas du $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x \geq 0,10$) synthétisé à partir du précurseur de $Ca(NO_3)_2$. Elle n'est pas référencée dans la littérature. Notons que les résultats d'analyses obtenus sont en accord avec ceux d'EDS présentés dans la **sous sous-section 4.2.3.2** du **chapitre 4**.

D'autre part, la signature du précurseur sur les diffractogrammes des rayons X pourrait être une conséquence de la non-intégration du calcium dans la matrice du ZnO. Or, l'agrandissement de la raie de diffraction (002) du $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,05 \leq x \leq 0,20$) synthétisé à partir du précurseur de $CaCO_3$, présenté sur la **Figure 4.13.a**, montre un décalage significatif de celle-ci avec l'augmentation de la concentration en calcium. Il est important de noter que ce décalage indique que les ions Ca^{2+} substituent les sites de zinc le long de l'axe c sans modification de la structure wurtzite du ZnO [Saeki 2001; Kolesnik 2004; Ramachandran 2006]. Sur les **Figure 4.13.b** et **c** représentant respectivement le $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisé à partir du précurseur de $CaCl_2$ et de $Ca(NO_3)_2$, le décalage de la raie (002) est relativement faible. Ceci indique que le calcium n'est pas ou peu inséré dans la matrice du ZnO.

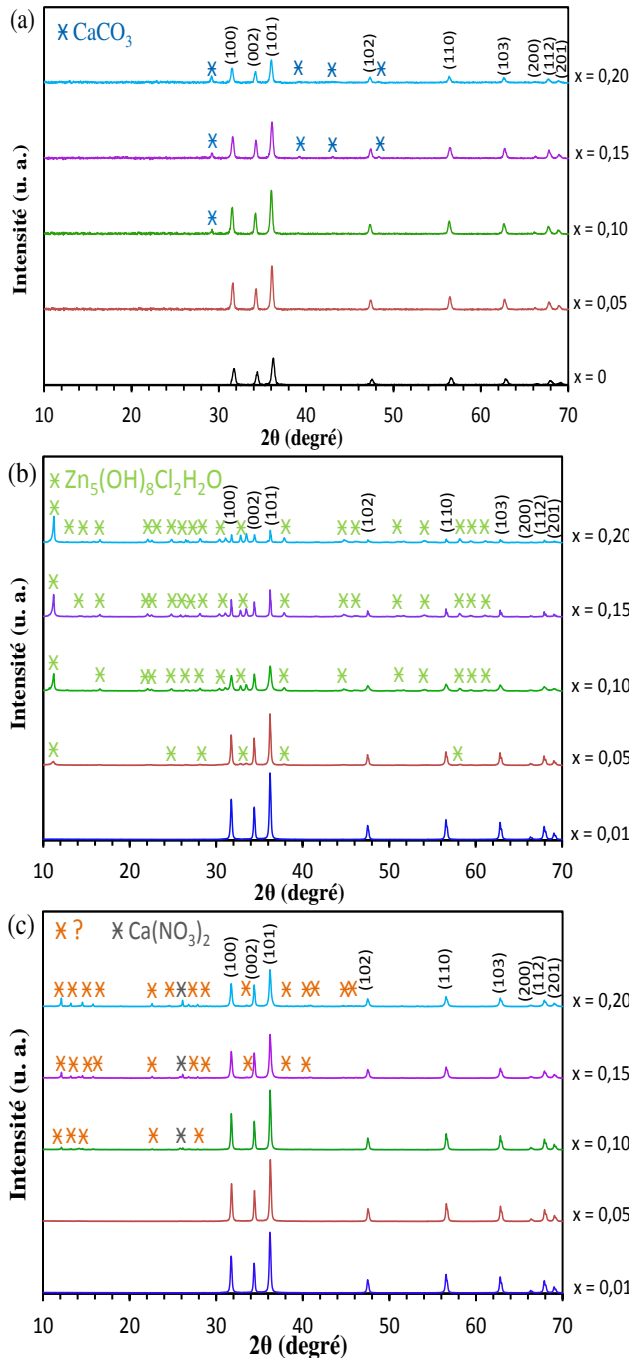


Figure 4.12 : Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur : de $CaCO_3$ (a), de $CaCl_2$ (b) et de $Ca(NO_3)_2$ (c) et recuites sous air à $300^\circ C$

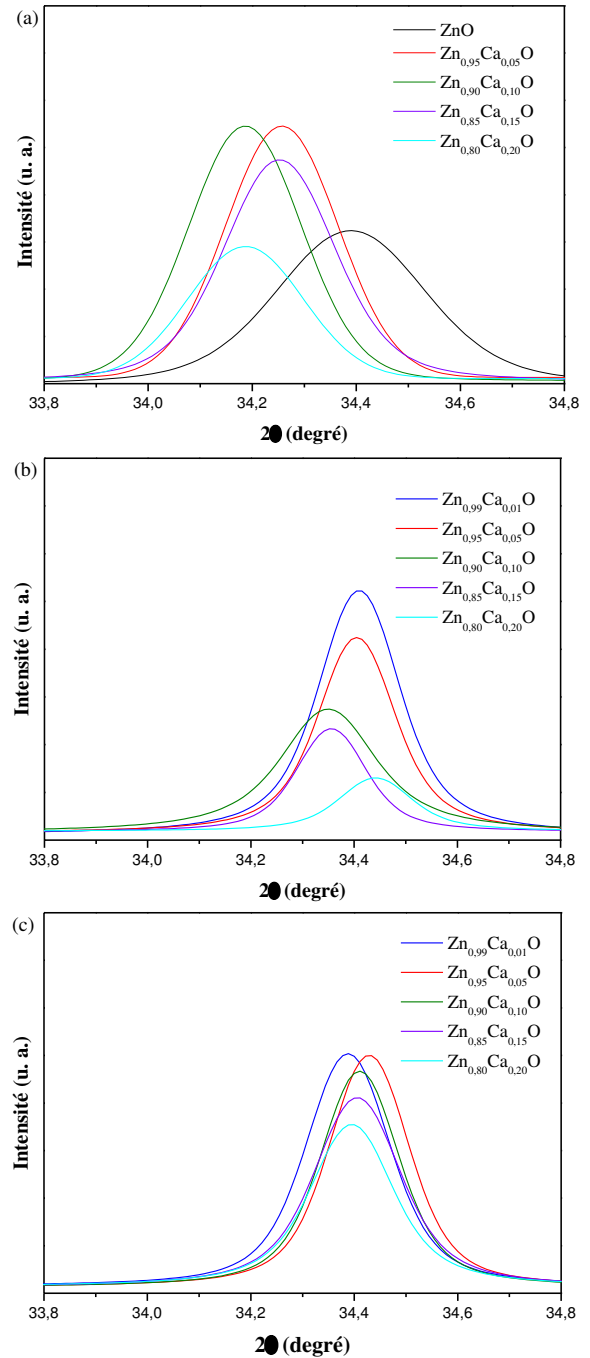


Figure 4.13 : Agrandissement de la raie de diffraction (002) pour les nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur : de $CaCO_3$ (a), de $CaCl_2$ (b) et de $Ca(NO_3)_2$ (c)

D'autre part, les paramètres de maille $a = b$ et c déterminés à partir des positions des raies de diffraction (100) et (002) pour les différents catalyseurs synthétisés à partir des trois types de précurseurs sont reportés dans le **Tableau 4.7**, le **Tableau 4.8** et le **Tableau 4.9**. Les valeurs obtenues pour le $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,05 \leq x \leq 0,20$) synthétisé à partir du précurseur de $CaCl_2$ et de $CaNO_3$ sont relativement proches de celle du ZnO ($a = b = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$) issu de la littérature [Heller 1950; Reeber 1970].

4.2. Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible

Cependant, seulement pour le $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,05 \leq x \leq 0,20$) synthétisé à partir du précurseur de calcium $CaCO_3$, une augmentation des paramètres de mailles est observée due à l'insertion du calcium dans la matrice du ZnO. En effet, le rayon atomique des ions de calcium (1,94 Å) étant plus large que celui du zinc (1,42 Å), des dislocations apparaissent, engendrant une distorsion des paramètres de maille [Dhahri, 2015]. Toutefois, aucune modification de la structure wurtzite du ZnO n'est engendrée. La taille moyenne des cristallites du $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,05 \leq x \leq 0,20$) calculée à partir de l'équation de Scherrer (**Équation 2.3, cf. chapitre 2**) est de l'ordre de 22 à 34 nm en présence du précurseur de $CaCO_3$. Pour le ZnO non dopé, la taille moyenne des cristallites est de 25 nm. Il est important de noter que la présence du précurseur de $CaCO_3$ dans le ZnO n'a aucune influence sur la taille des cristallites. En revanche, le $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisé avec le précurseur de $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ présente une taille moyenne de cristallite variant de 39 à 56 nm. Par conséquent, cette variation de taille des nanoparticules est directement influencée par le précurseur choisi lors de leur synthèse. Les résultats obtenus sont en accord avec la taille des cristallites déduite par MEB et MET et présentée dans le **chapitre 4, sous sous-section 4.2.3.1**.

Catalyseur $Zn_{1-x}Ca_xO$, $CaCO_3$							
x	$2\theta_{(100)}$ (°)	$d_{(100)}$ (Å)	$2\theta_{(002)}$ (°)	$d_{(002)}$ (Å)	a = b (Å)	c (Å)	G (nm)
0	31,735	2,819	34,420	2,605	3,255	5,210	24,61
0,05	31,620	2,829	34,258	2,617	3,267	5,235	32,47
0,10	31,550	2,835	34,188	2,622	3,274	5,245	32,41
0,15	31,585	2,832	34,245	2,618	3,270	5,236	33,09
0,20	31,550	2,835	34,210	2,621	3,274	5,242	22,90

Tableau 4.7 : Récapitulatif de la position des raies de diffraction (100) et (002), de la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, des paramètres de mailles et de la taille moyenne des cristallites extraites des diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,05 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur de calcium $CaCO_3$

Catalyseur $Zn_{1-x}Ca_xO$, $CaCl_2$							
x	$2\theta_{(100)}$ (°)	$d_{(100)}$ (Å)	$2\theta_{(002)}$ (°)	$d_{(002)}$ (Å)	a = b (Å)	c (Å)	G (nm)
0,01	31,748	2,818	34,409	2,606	3,254	5,212	44,91
0,05	31,736	2,819	34,405	2,606	3,255	5,212	48,73
0,10	31,768	2,816	34,419	2,605	3,252	5,211	39,22
0,15	31,748	2,818	34,422	2,605	3,254	5,210	55,98
0,20	31,766	2,816	34,445	2,603	3,252	5,207	51,21

Tableau 4.8 : Récapitulatif de la position des raies de diffraction (100) et (002), de la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, des paramètres de mailles et de la taille moyenne des cristallites extraites des diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur de calcium $CaCl_2$

Catalyseur $Zn_{1-x}Ca_xO$, $Ca(NO_3)_2$							
x	$2\theta_{(100)}$ (°)	$d_{(100)}$ (Å)	$2\theta_{(002)}$ (°)	$d_{(002)}$ (Å)	a = b (Å)	c (Å)	G (nm)
0,01	31,714	2,821	34,387	2,607	3,257	5,215	44,13
0,05	31,767	2,816	34,427	2,604	3,252	5,209	46,66
0,10	31,738	2,819	34,408	2,603	3,255	5,212	46,68
0,15	31,752	2,818	34,405	2,606	3,253	5,213	41,55
0,20	31,721	2,820	34,391	2,607	3,257	5,214	44,55

Tableau 4.9 : Récapitulatif de la position des raies de diffraction (100) et (002), de la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, des paramètres de mailles et de la taille moyenne des cristallites extraites des diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur de calcium $Ca(NO_3)_2$

4.2.2.4. Caractérisations par spectroscopie Raman

Une série d'analyse par spectroscopie Raman du ZnO et de $Zn_{1-x}Ca_xO$ synthétisés avec les différents précurseurs de calcium $CaCO_3$, $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ à différentes concentrations en calcium allant de 0 à 0,20 a également été menée. Cela a pour but de confirmer les phases présentes dans les catalyseurs synthétisés. La **Figure 4.14** présente les spectres de diffusion Raman acquis à température ambiante, sur une plage comprise entre 200 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} , sur les nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$), élaborées à partir des trois précurseurs de calcium. Il en ressort plusieurs modes vibrationnels tels que $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$, $A_1(\text{TO})$, $E_2(\text{high})$ et $E_1(\text{LO})$ localisés à 331 cm^{-1} , 382 cm^{-1} , 437 cm^{-1} et 584 cm^{-1} , et attribués à des phonons optiques de ZnO [Damen 1966; Calleja 1977; Cuscó 2007]. La cristallinité des nanoparticules à base de ZnO est directement corrélée à la largeur et à l'intensité du mode de vibration $E_2(\text{high})$ situé à 437 cm^{-1} [Umar 2005]. À partir d'une concentration de calcium supérieure à 0,10 pour les précurseurs de $CaCO_3$ et de $Ca(NO_3)_2$, une diminution de l'intensité du pic $E_2(\text{high})$ est observée. En revanche, pour le précurseur de $CaCl_2$, cette même observation n'apparaît qu'à une concentration x supérieure à 0,15. Cela indique une dégradation de la cristallinité du matériau. Il est important de noter qu'à $x \geq 0,10$ le mode de vibration $E_1(\text{LO})$ apparaît. Ce dernier est attribué à des défauts de structures tels que des lacunes d'oxygènes, des sites vacants de zinc ou des impuretés [Xing 2003]. Une combinaison de modes acoustiques et optiques est également observée à 618 cm^{-1} pour le TA+TO et à 657 cm^{-1} et 666 cm^{-1} pour le TA+LO, seulement dans le cas du $Zn_{1-x}Ca_xO$ synthétisé à partir des précurseurs de calcium $CaCl_2$ et $Ca(NO_3)_2$ à $x \geq 0,10$ [Cuscó 2007].

4.2. Étude du précurseur et de la concentration en calcium sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ dans le domaine de l'UV et du visible

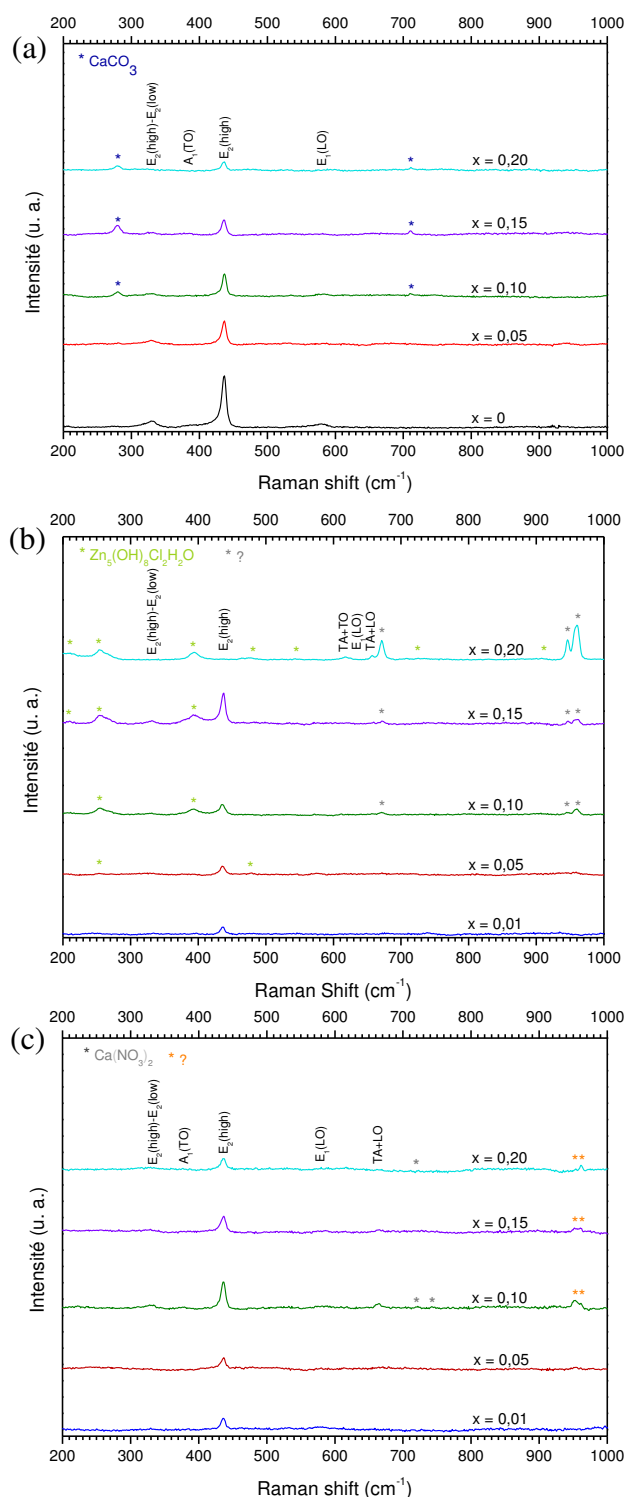


Figure 4.14 : Spectres de diffusion Raman des nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisées à partir du précurseur : de $CaCO_3$ (a), de $CaCl_2$ (b) et de $Ca(NO_3)_2$ (c). Les nanoparticules sont recuites sous air à $300^\circ C$ pendant 2 heures

D'autre part, indépendamment des modes vibrationnels du ZnO , des vibrations supplémentaires apparaissent à partir d'une concentration en calcium de 0,10, excepté pour le $Zn_{1-x}Ca_xO$ synthétisé à partir du précurseur de $CaCl_2$ où la valeur est de 0,05.

Pour le $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$, synthétisé à partir des précurseurs de CaCO_3 et de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, les vibrations supplémentaires ont été attribuées aux précurseurs de calcium utilisés lors de la synthèse des catalyseurs par voie sol-gel [Irish 1967; Kontoyannis 1999]. De plus, les modes de vibrations supplémentaires présentés sur la **Figure 4.14.c** à 951 cm^{-1} et 961 cm^{-1} pour le $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ synthétisé à partir du précurseur de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ne sont pas référencés dans la littérature. Lindner et al. démontrent que la présence d'ions organiques NO_3^- a des effets inhibiteurs sur les réponses photocatalytiques [Lindner 1997]. En revanche, la vibration supplémentaire observée pour le $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ synthétisé avec le précurseur de CaCl_2 a été attribuée au composé hydroxyle de zinc $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Marchebois 2002; Azmat 2011; Autengruber 2012]. Trois autres modes de vibration supplémentaires apparaissent à 671 cm^{-1} , 946 cm^{-1} et 960 cm^{-1} (**Figure 4.14.b**). Ces derniers ne sont pas référencés dans la littérature. Il est important de noter que les résultats obtenus sont en accord avec ceux de DRX présentés dans la **sous-section 4.2.3.2** du **chapitre 4**.

4.3. Corrélation densité de défauts structuraux et résultats photocatalytiques

Les défauts structuraux ainsi que les impuretés créés dans l'intervalle de la bande interdite du semi-conducteur, dû au dopage du ZnO, sont susceptibles de modifier les efficacités photocatalytiques des catalyseurs (**cf. chapitre 1 sous sous-section 1.2.2.1**) [Anandan 2007; Umar 2015]. En vue de déterminer la nature et la densité de défauts présents dans les catalyseurs synthétisés à base de ZnO et d'approfondir l'étude de caractérisation effectuée précédemment, la technique de spectroscopie par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) a été utilisée comme complément d'analyse. Celle-ci permet également d'étudier l'influence de ces défauts sur le processus photochimique. L'objectif est de mettre en évidence une corrélation entre la densité de défauts présents dans les catalyseurs et les résultats photocatalytiques obtenus. Pour cela, une série d'analyses a été réalisée en RPE sur les catalyseurs ZnO et $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisés avec les différents précurseurs de calcium tels que CaSO_4 , CaCO_3 et CaCl_2 . Cette caractérisation permet d'étudier la nature des défauts présents dans les catalyseurs synthétisés. La **Figure 4.15** représente les spectres RPE du ZnO et du $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisés avec les trois précurseurs de calcium. Les résultats obtenus montrent que les catalyseurs synthétisés présentent un signal RPE composé de deux raies de résonances significatives. Quel que soit le catalyseur, ces dernières ont une forme Lorentzienne.

4.3. Corrélation densité de défauts structuraux et résultats photocatalytiques

Les deux signaux RPE ont été observés pour des valeurs de $g = 1,960 \pm 0,001$ et $g = 2,007 \pm 0,0009$. Ces valeurs sont proches de celles attribuées à un électron libre ($g = 2,0023$). Cependant, ces deux signaux apparaissent soit isolés pour le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$ et de $CaCO_3$ (**Figure 4.15.b** et **c**) soit simultanément pour le ZnO et le précurseur de calcium $CaCl_2$ (**Figure 4.15.a** et **d**). Notons qu'à $g = 1,960$, le signal est attribué à un défaut intrinsèque situé en volume de la nanoparticule, alors qu'à $g = 2,007$, il est attribué à un défaut intrinsèque de surface, défauts respectivement indexés en tant que défaut core et défaut shell [Jakes 2011; Parashar 2012]. La différence entre le centre paramagnétique du défaut shell et celui du défaut core, noté Δg , est égale à $0,047 \pm 0,002$. L'origine principale de ces centres de défauts intrinsèques et leur attribution restent controversées dans la littérature [Galland 1970; Pöppl 1990; Yu 1998; Vlasenko 2005; Moribe 2007]. Cependant, les défauts core et shell ont été identifiés récemment dans la littérature respectivement comme des sites vacants de zinc chargés négativement induisant des niveaux accepteurs peu profonds, et des lacunes d'oxygène chargées positivement induisant des niveaux donneurs profonds [Kaftelen 2012; Parashar 2012]. Une représentation schématique de la bande interdite en fonction des défauts présents dans les nanoparticules de ZnO dopé ou non dopé synthétisées par voie sol-gel en conditions de séchage supercritiques est illustrée sur la **Figure 4.16**. Dans ce cas, le niveau peu profond est situé au-dessus de la bande de valence à 35 ± 5 meV, alors que celui des donneurs profonds est situé proche du niveau de Fermi, approximativement à 1,7 eV. D'autre part, les raies de résonances supplémentaires observées sur la **Figure 4.15** ont été obtenues pour les nanoparticules de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à partir des précurseurs de calcium : $CaSO_4$, $CaCO_3$ et $CaCl_2$. Cette technique reste peu utilisée pour des nanoparticules dopées et l'indexation des différentes raies de résonance est souvent absente de la littérature. Toutefois, ces raies pourraient probablement être attribuées aux précurseurs en accord avec les résultats obtenus par DRX et par spectroscopie Raman (**cf. chapitre 4, sous sous-section 4.1.4.1, 4.1.4.3, 4.2.3.2 et 4.2.3.4**). A contrario, pour le catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur $CaCl_2$, l'asymétrie des signaux sextuplets situés entre 3200 gauss et 3460 gauss a été associée à des isotopes de chlore ^{35}Cl et ^{37}Cl de spin 3/2 [Suryanarayana 1974]. Il est important de noter qu'une contribution des ions Cl^- a été observée dans la bande interdite du catalyseur. Ce résultat concorde avec ceux obtenus par DRX, EDS et spectroscopie Raman (**cf. chapitre 4, sous sous-section 4.2.3.2, 4.2.3.3 et 4.2.3.4**).

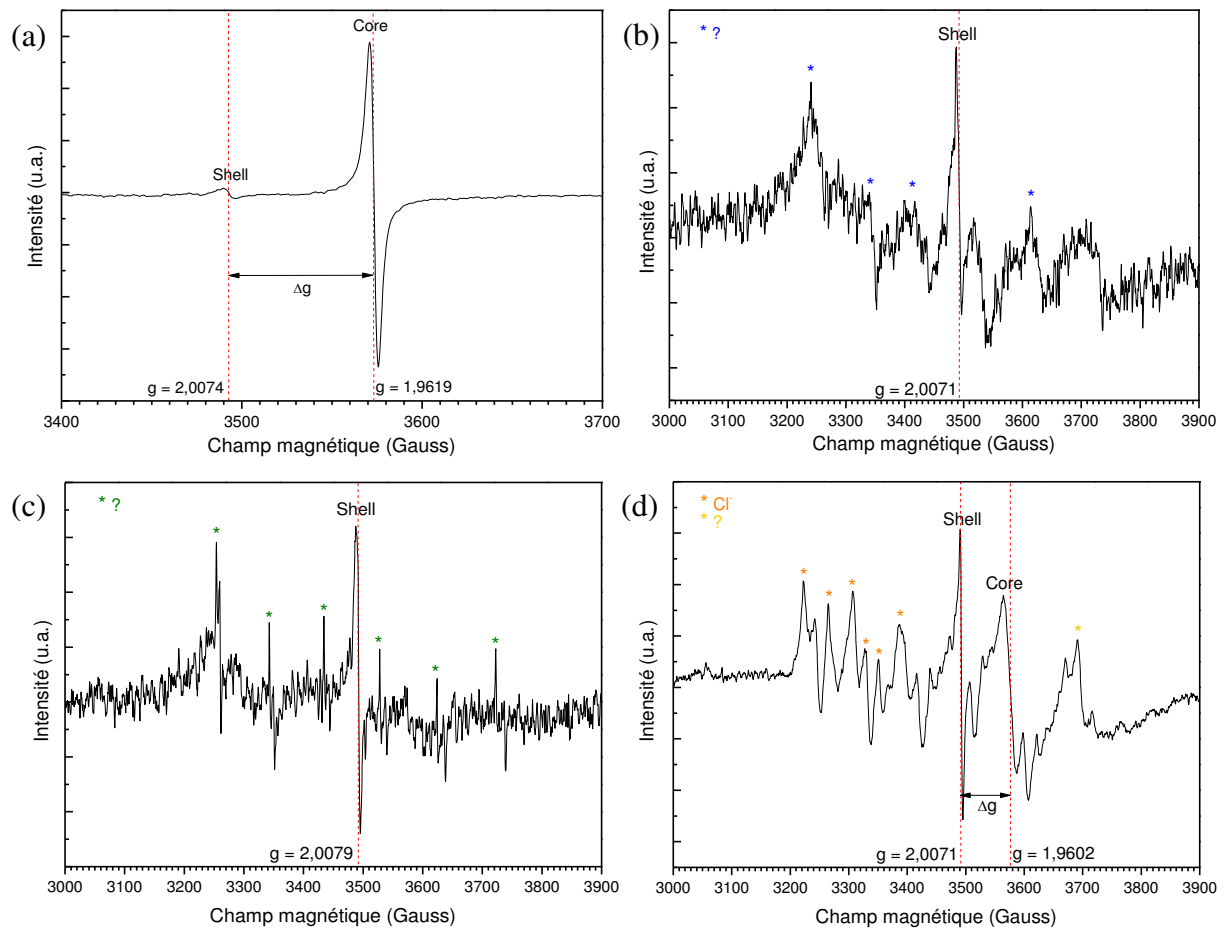


Figure 4.15 : Spectre RPE en bande X (9,8 GHz) à température ambiante des nanoparticules de ZnO (a) et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées à partir des précurseurs : de $CaSO_4$ (b), de $CaCO_3$ (c) et de $CaCl_2$ (d). Les nanoparticules sont recuites sous air à 300 °C pendant 2 heures

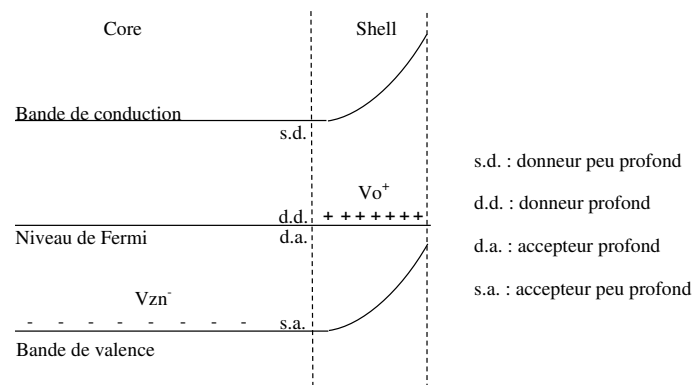


Figure 4.16 : Diagramme des bandes d'énergies en fonction de la structure des défauts core-shell dans les nanoparticules de ZnO dopé ou non dopé synthétisées par voie sol-gel en condition de séchage supercritique

Afin de déterminer la densité de défauts présents dans les nanoparticules de ZnO et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisées avec les trois précurseurs de calcium $CaSO_4$, $CaCO_3$ et $CaCl_2$, une déconvolution des spectres RPE intégrés de la **Figure 4.15** a été effectuée (cf. **chapitre 2, sous-section 2.2.7**).

4.3. Corrélation densité de défauts structuraux et résultats photocatalytiques

L'aire des spectres obtenue permet de déterminer la densité de défauts N_s présents dans les catalyseurs selon l'Équation 4.3 [Demirboğa 2000].

$$N_s = \frac{S}{S_0} \times \left(\frac{SW}{SW_0} \right)^2 \times \frac{G_0}{G} \times N_0 \quad \text{Eq. 4.3}$$

Avec, S l'aire de l'intégrale du signal, SW la largeur spectrale ou sweep width (G) et G le gain. L'indice 0 désigne les conditions de l'échantillon standard. Notons que les spectres RPE des échantillons standard et étudiés ont été acquis dans les mêmes conditions de puissance et de modulation d'amplitude. Dans ce contexte, les défauts core, shell et autres (ne représentant ni le défaut core, ni le défaut shell) ont été quantifiés. La densité de défauts core-shell et autres présents dans les catalyseurs de ZnO et de $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisés à partir des précurseurs de calcium $CaSO_4$, $CaCO_3$ et $CaCl_2$ est reportée dans le **Tableau 4.10**. Il est important de noter que les densités de défauts associées aux défauts core et shell sont de l'ordre de 10^{17} - 10^{19} spins.g⁻¹ et celles des défauts autres varient de 10^{17} - 10^{18} spins.g⁻¹. Aucune densité de défauts core n'a été définie pour le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir des précurseurs de $CaSO_4$ et de $CaCO_3$. Toutefois, le ZnO présente ce défaut. En revanche, il ne présente aucune densité de défauts autre.

Catalyseur	Précurseur de calcium	Nature des liaisons	Densité de défauts N_s (spins.g ⁻¹)
ZnO	-	shell	$3,54.10^{17}$
		core	$7,47.10^{18}$
		autre	0
$Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	$CaSO_4$	shell	$7,60.10^{17}$
		core	0
		autre	$4,44.10^{18}$
$Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	$CaCO_3$	shell	$6,83.10^{17}$
		core	0
		autre	$3,57.10^{17}$
$Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$	$CaCl_2$	shell	$1,90.10^{18}$
		core	$2,52.10^{19}$
		autre	$2,46.10^{18}$

Tableau 4.10 : Récapitulatif des liaisons porteuses de défauts identifiables et de leur densité de défauts pour les catalyseurs ZnO et $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisés à partir des précurseurs de calcium $CaSO_4$, $CaCO_3$ et $CaCl_2$

La finalité de cette étude est de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre la densité de défauts présents dans les catalyseurs et l'efficacité photocatalytique de ces derniers. Dans cette optique, les travaux ont porté sur le ZnO dopé ou non dopé à partir de différents précurseurs de calcium. Cette corrélation a pour objectif de montrer une influence de la présence des défauts interstitiels sur les performances photocatalytiques et ainsi isoler les paramètres clefs issus du processus de synthèse pour le développement de catalyseurs performants. La variation de la densité de défauts core, shell et autre est reportée sur la **Figure 4.17** pour les catalyseurs ZnO et $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisés à partir des précurseurs de calcium $CaSO_4$, $CaCO_3$ et $CaCl_2$. Sur cette même figure, sont également reportées les efficacités photocatalytiques sous rayonnement UV afin de les comparer à la densité de défauts. Pour rappel, l'efficacité photocatalytique de chacun des catalyseurs a été déterminée dans la **sous-section 4.2.1** du **chapitre 4**. L'utilisation du précurseur de $CaCl_2$ augmente drastiquement le nombre de défauts. En revanche, les deux autres précurseurs diminuent le nombre de défauts par rapport au ZnO. Par ailleurs, une tendance globale se dégage. En effet, l'absence de défauts core ainsi qu'une faible quantité totale de défauts dans le catalyseur présente la meilleure efficacité photocatalytique. A contrario, une forte présence des défauts core dans le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé avec le précurseur de $CaCl_2$ diminue drastiquement l'efficacité photocatalytique. Ainsi, les résultats montrent que le nombre de défauts et l'efficacité photocatalytique sont étroitement liés. Notons qu'une valeur maximale de l'efficacité a été obtenue en présence du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur $CaCO_3$.

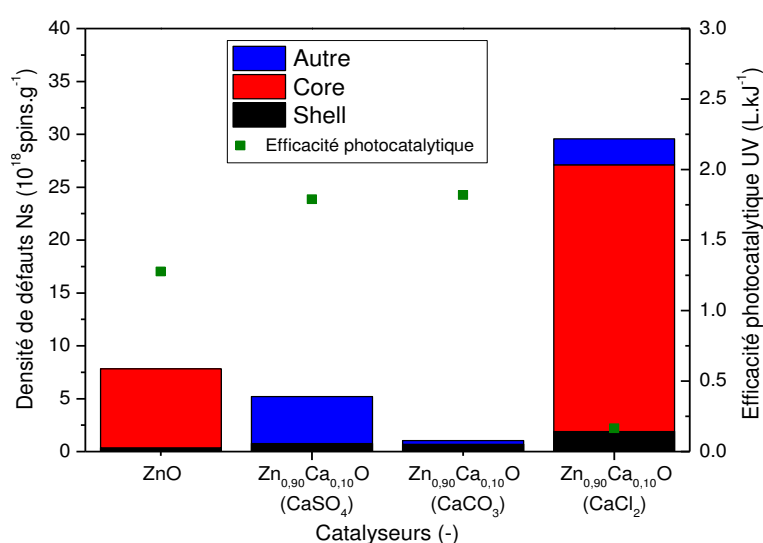


Figure 4.17 : Variation de la densité de défauts et de l'efficacité photocatalytique sous rayonnement UV pour les catalyseurs ZnO et $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisés à partir des précurseurs de $CaSO_4$, de $CaCO_3$ et de $CaCl_2$: (■) densité de défauts shell, (■) densité de défauts core, (■) densité de défauts autre et (■) l'efficacité photocatalytique sous rayonnement UV

4.3. Corrélacion densité de défauts structuraux et résultats photocatalytiques

Pour conclure, une corrélation a été établie entre la densité de défauts et les efficacités photocatalytiques des catalyseurs. Les défauts intrinsèques core-shell jouent un rôle prépondérant sur les efficacités photocatalytiques. Il s'avère que la présence des défauts en volume (core) attribués à des sites vacants de zinc constitue des pièges à électrons qui facilitent la recombinaison des porteurs de charges. La présence de ces défauts engendre des effets néfastes en photocatalyse. De même que la présence des défauts autres associés aux ions Cl^- lors de la synthèse à partir du précurseur de CaCl_2 [Lindner 1997]. De plus, il a été mis en évidence que la nature du précurseur influence le type et le nombre de défauts présents dans les catalyseurs synthétisés. La synthèse de catalyseur avec une densité de défauts contrôlée est primordiale pour améliorer les performances des catalyseurs. Cependant, il n'est pas intuitif de définir les conditions de synthèse influençant la densité de défauts. Pour cette raison, une analyse par RPE plus approfondie sur chacune des conditions de synthèse semble être la meilleure approche afin de développer un catalyseur performant en photocatalyse.

Conclusion

Les nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ont été synthétisées par voie sol-gel dans les conditions de séchage supercritique avec quatre précurseurs de calcium différents à savoir le $CaSO_4$, le $CaCO_3$, le $CaCl_2$ et le $Ca(NO_3)_2$ pour des concentrations en calcium variant de 0 à 0,20. Elles ont ensuite été utilisées comme catalyseurs dans le processus de dégradation photocatalytique en vue d'identifier les paramètres responsables de l'amélioration des performances photocatalytiques.

Les efficacités photocatalytiques de tous les catalyseurs synthétisés ont été déterminées dans les conditions optimales de mesure photocatalytique sous irradiations UV et visible. Un modèle cinétique utilisant les cinétiques expérimentales a été appliqué pour représenter les résultats expérimentaux obtenus. Le modèle cinétique a été validé dans le domaine d'irradiation de l'UV et du visible. Cette approche a permis d'identifier les paramètres cinétiques clefs, en particulier la constante énergétique de dégradation α propre à chacun des catalyseurs.

La maîtrise des conditions de synthèse du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé à partir du précurseur de $CaSO_4$ a été effectuée. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité photocatalytique est affectée par la température et la pureté du solvant de synthèse, mais aussi par la température de recuit des nanoparticules. Les conditions optimales de synthèse ont été définies. Elles ont été obtenues pour une température de 250 °C, de l'éthanol non dénaturé et un recuit à 300 °C. Notons que les caractérisations structurales et chimiques du catalyseur $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ synthétisé ont mis en évidence que le calcium ne s'intègre pas dans la matrice du ZnO.

Pour pallier au problème d'insertion du calcium dans la matrice du ZnO, un changement de la nature du précurseur a été envisagé. L'efficacité photocatalytique des catalyseurs $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($x = 0$ et $0,01 \geq x \geq 0,20$) synthétisés à partir des précurseurs de calcium $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$ et $CaCl_2$ a été étudiée dans le domaine de l'UV et du visible. Il ressort que les nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ ($0,05 \geq x \geq 0,20$) synthétisées avec le précurseur de $CaCO_3$ améliorent l'efficacité photocatalytique sous rayonnement UV par rapport à celle du ZnO. Sous rayonnement visible, l'efficacité photocatalytique a été faiblement améliorée par rapport à celle du ZnO. Notons que pour ce catalyseur, les analyses DRX ont mis en évidence que les ions de calcium se substituent aux sites interstitiels de zinc dans la matrice du ZnO.

En revanche, quel que soit le domaine d'irradiation, le $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($0,01 \geq x \geq 0,20$) synthétisé avec les deux autres précurseurs CaCl_2 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dégrade l'efficacité photocatalytique par rapport à celle du ZnO . Ces faibles performances obtenues avec les précurseurs de CaCl_2 et de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sont liées à la présence des phases supplémentaires appartenant respectivement à de l'hydroxyle de zinc et au précurseur de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Ainsi, la présence de ces phases dans le catalyseur et la similitude des paramètres de mailles vis-à-vis du ZnO indiquent que le calcium n'est pas introduit dans la matrice du ZnO . La littérature indique que la présence des ions respectifs Cl^- et NO_3^- dans les catalyseurs a des effets inhibiteurs sur les efficacités photocatalytiques.

Pour finir, notre étude s'est portée sur la caractérisation du nombre et de la nature des défauts des catalyseurs ZnO et $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisés à partir des précurseurs de calcium CaSO_4 , CaCO_3 et CaCl_2 . Les analyses RPE montrent qu'une densité importante de défauts totaux core, shell et autre induit une diminution drastique de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs. Les résultats rapportent qu'en particulier la présence du défaut en volume (core) est néfaste en photocatalyse causant principalement des recombinaisons des charges électrons-trous. Le $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisé à partir du précurseur de CaCO_3 , ne présente aucune densité de défauts core et une faible densité de défauts shell et autre, présente le meilleur résultat en photocatalyse.

Lors de l'élaboration de nanoparticules, il est donc important de ne pas former de défauts structuraux et en particulier de défauts en volume. La maîtrise des propriétés des catalyseurs est la clef en vue de rendre les photocatalyseurs plus performants. Pour cela, le choix de la nature du précurseur ainsi que de sa concentration sont deux paramètres clés régissant les réponses photocatalytiques. Ces résultats sont prometteurs pour le développement de catalyseurs performants dans les procédés d'oxydations avancées.

Conclusion générale

Conclusion générale

La gestion des eaux est un problème mondial majeur, qu'elle soit vouée à la potabilisation, à la réutilisation des eaux usées ou au traitement pour le rejet dans l'environnement. La persistance de polluants résiduels après des traitements conventionnels et l'application de normes de plus en plus contraignantes a amené à mettre en œuvre de nouveaux procédés de traitement. Aujourd'hui parmi les POA, la photocatalyse solaire s'inscrit dans le développement de systèmes éco énergétique pour le traitement des eaux usées en s'appuyant sur l'utilisation de l'énergie solaire. Cependant, la photocatalyse hétérogène utilise un catalyseur photosensible au rayonnement solaire comme source d'irradiation pour photo activer et initier la réaction de production radicalaire. Actuellement, l'efficacité de ce procédé est principalement limitée par les propriétés des catalyseurs. Ces derniers utilisent soit le rayonnement UV qui ne représente que 5 % du spectre solaire, soit le rayonnement visible avec des rendements relativement faibles. Pour lever ces verrous, deux axes de recherches sont développés. Le premier porte sur l'amélioration des propriétés des catalyseurs pour utiliser une gamme spectrale plus large. Le deuxième consiste à améliorer l'utilisation du rayonnement disponible.

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser des catalyseurs dopés ou non dopés aux propriétés maîtrisées, destinés à une utilisation en photocatalyse solaire à des fins de dépollution de l'eau.

Le procédé sol-gel est la méthode la plus appropriée pour l'élaboration des catalyseurs choisis à base de ZnO dopé. Un protocole de synthèse a été mis en place pour élaborer l'ensemble des nanocatalyseurs de ZnO et de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Al, In, P et Ce) à des concentrations en x variant de 0,005 à 0,20. Le séchage en conditions supercritiques dans un autoclave a été choisi pour obtenir ces aérogels. Un recuit thermique à 300 °C ou 500 °C sous air pendant 2 heures est également nécessaire pour éliminer les traces de chaînes organiques, de vapeur d'eau et de solvants résiduels. Ce procédé de synthèse original permet le contrôle de la cristallinité, de la taille et de la forme des aérogels de ZnO dopé et non dopé.

Conclusion générale

Une sélection de catalyseurs dopés ou non dopés parmi les plus performants étudiés dans la littérature et travaillant sur une large gamme de longueurs d'onde, allant de 214 nm à 1181 nm soit une énergie de 1,05 à 5,8 eV, a été réalisée. Ces catalyseurs non dopés se classent en trois catégories de matériaux, à savoir la catégorie des disulfures (CuInSe_2 , CuInS_2 , WS_2 et MoS_2), des sulfures (SnS , CdS , ZnS et CuS) et des oxydes (P25 , SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , MgO et ZnO). Dans cette sélection le catalyseur ZnO a également été étudié plus spécifiquement en le dopant avec différents éléments chimiques ($\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$) avec M représentant Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Al, In, P et Ce à des concentrations en x variant de 0,005 à 0,20. Les caractérisations morphologiques et physico-chimiques révèlent que les catalyseurs obtenus présentent une structure cristalline de qualité avec une phase unique, celle du catalyseur, et une composition chimique quasi-stœchiométrique, à l'exception du $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$. Nous avons également montré que la présence d'élément chimique dans la matrice du ZnO ne modifie ni la structure, ni la taille des cristallites comprises entre 20 et 50 nm. Cependant, les cristallites présentent une forme caractéristique par catégories de matériaux. La forme des disulfures et sulfures est en feuillet, tandis que celle des oxydes est soit tétragonale, soit quasi-sphérique. La forme des cristallites des catalyseurs obtenus de ZnO dopé est quasi-sphérique voire hexagonale et dépend de la nature de l'élément dopant. Les analyses de spectrophotométrie du ZnO dopé ont mis en évidence l'influence de la nature des éléments chimiques sur les propriétés optiques ainsi qu'un décalage du domaine d'absorption vers le domaine du visible.

Un banc de mesure solaire a été mis en place pour étudier les efficacités d'un procédé de traitement photocatalytique sur un polluant modèle, le pyriméthanyl, à partir de cette sélection de catalyseurs sous diverses conditions d'irradiation (UV, visible et solaire). Un modèle cinétique a été couplé à cette étude expérimentale, validant ainsi les résultats expérimentaux dans les différents domaines d'irradiation. La constante énergétique de dégradation α a été identifiée pour évaluer les performances des catalyseurs. Ce paramètre a permis de comparer, dans des conditions similaires, les divers catalyseurs entre eux.

En ce qui concerne l'efficacité de ces multiples catalyseurs, des résultats dans le domaine de l'UV nettement supérieurs à ceux du domaine du visible ont été obtenus, sachant que ce dernier à une quantité de photons environ 50 fois supérieure à celle de l'UV. Néanmoins, les catalyseurs $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ synthétisés en présence d'éléments chimiques M de la famille des métaux alcalino-terreux présentent des efficacités prometteuses dans le domaine du visible.

Nous avons montré que α est clairement dépendant de la nature chimique du catalyseur, de l'élément dopant, mais également du domaine d'irradiation considéré. Bien que les efficacités obtenues soient différentes, une étude originale a été mise en place dans le domaine du solaire. Une corrélation entre la constante énergétique, tenant compte du nombre de photons absorbé par le catalyseur, et son énergie de gap optique a été établie. Une tendance générale montre que la constante énergétique évolue logarithmiquement avec l'énergie de gap optique. En prenant en considération un même catalyseur dopé avec différentes familles d'éléments chimiques, la nature de l'élément dopant et sa composition modifient significativement l'efficacité photocatalytique bien que l'énergie de gap optique ne présente aucune modification. Ainsi, le catalyseur ZnO dopé à partir d'élément calcium appartenant à la famille des métaux alcalino-terreux démontre quant à lui des résultats encourageants sous rayonnement solaire.

En vue de comprendre l'influence du dopant et de la composition x en calcium, une étude plus approfondie a été menée avec le catalyseur $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisé par voie sol-gel en conditions de séchage supercritiques avec quatre précurseurs de calcium différents, le CaSO_4 , le CaCO_3 , le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. La capacité à dégrader une molécule cible par photocatalyse a été mesurée pour définir et comparer les efficacités photocatalytiques. Les résultats expérimentaux obtenus ont été analysés à partir du modèle cinétique développé. L'évaluation des paramètres de synthèse du $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ a permis de mettre en évidence l'influence des conditions de synthèse sur les réponses photocatalytiques. Les conditions de synthèse optimales du catalyseur $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisé à partir du précurseur de CaSO_4 sont une température de synthèse de $250\text{ }^\circ\text{C}$, une température de recuit sous air de $300\text{ }^\circ\text{C}$ et un solvant non dénaturé. Cependant, la synthèse à partir du précurseur de CaSO_4 ne permet pas d'introduire le calcium dans la matrice du ZnO.

L'insertion de l'élément calcium dans la matrice du ZnO est essentielle pour obtenir un catalyseur dopé. La solution envisagée a consisté à changer la nature du précurseur de calcium. L'étude du $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0$ et $0,01 \leq x \leq 0,20$) synthétisé à partir du précurseur de CaCO_3 a permis de mettre en évidence que la concentration x en dopant présente un optimum à $0,10$ dans le domaine d'irradiation de l'UV. Sous rayonnement visible, une légère augmentation de l'efficacité a été constatée en présence de ce précurseur de calcium par rapport à celle du ZnO.

Conclusion générale

En revanche, une modification du précurseur de calcium tel que du CaCl_2 et du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ engendre une dégradation de l'efficacité photocatalytique par rapport à celle du ZnO. Les catalyseurs synthétisés présentent des efficacités photocatalytiques faibles dans le domaine du visible. Leur efficacité est 175 fois inférieure à celle dans le domaine de l'UV. Sachant que la quantité de photons dans le domaine du visible est 50 fois supérieure à celle dans le domaine de l'UV. Cette piste essentielle au développement de cette technologie est à approfondir.

L'ensemble des caractérisations ont permis de mettre en évidence que le calcium ne substitue pas les sites interstitiels de zinc dans la matrice du ZnO lors de la synthèse à partir des précurseurs de CaCl_2 et de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. De plus, la présence des ions Cl^- et NO_3^- est néfaste en photocatalyse. Seul le $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($0,05 \leq x \leq 0,20$) synthétisé à partir du précurseur de CaCO_3 permet d'intégrer le calcium dans la matrice du ZnO. Une analyse complémentaire, la résonance paramagnétique électronique, permettant de mesurer la densité de défauts présents dans les catalyseurs, a permis de faire ressortir une corrélation entre l'efficacité photocatalytique et la nature des défauts présents. Les résultats montrent que le catalyseur $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisé à partir du précurseur de CaCO_3 , affichant les meilleures efficacités photocatalytiques, ne présente que les défauts shell et autres. En revanche, le catalyseur $\text{Zn}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}$ synthétisé à partir du précurseur de CaCl_2 , le moins performant en photocatalyse, présente des défauts shell, core et autres. Ainsi, la présence du défaut en volume (core) dans les catalyseurs est néfaste en photocatalyse. Ce défaut contribue à la recombinaison des charges photogénérées. L'amélioration des efficacités photocatalytiques est attribuée à la non-présence de défauts interstitiels dans le catalyseur. La résonance paramagnétique électronique constitue ainsi un moyen efficace pour visualiser la présence de défauts structuraux au sein d'un catalyseur. La nature du précurseur et la concentration en dopant ont été identifiées comme les paramètres clefs régissant les réponses photocatalytiques.

Dans les perspectives à court terme, il serait souhaitable d'approfondir l'analyse RPE de l'ensemble des catalyseurs synthétisés dans cette étude pour poursuivre la corrélation entre le nombre de défauts et l'efficacité photocatalytique. Cette corrélation constitue un moyen simple et efficace d'envisager l'utilisation du matériau synthétisé en photocatalyse.

De plus, l'étude du potentiel d'oxydoréduction des catalyseurs s'avère également indispensable. Thurston et al. ont montré que les catalyseurs à faible énergie de gap optique peuvent présenter des potentiels d'oxydoréduction trop faibles pour initier la création de radicaux hydroxyles nécessaires pour le procédé photocatalytique solaire [Thurston 1998]. Cependant, la diminution de la taille des particules (≤ 5 nm) des catalyseurs à faible énergie de gap optique engendre un élargissement de la bande interdite. L'effet de taille quantique permet de décaler la bande de valence au-dessous du potentiel redox générant ainsi des radicaux hydroxyles.

Une étude par spectroscopie de masse viendrait compléter les analyses de caractérisations effectuées en vue de quantifier et de mettre en évidence la présence des ions induits par le précurseur utilisé lors de la synthèse.

Dans les perspectives à long terme, les catalyseurs en suspension utilisés comme tels ne sont pas une voie envisageable pour le traitement de l'eau à l'échelle industrielle. En effet, une étape de post traitement serait nécessaire afin de séparer la phase liquide/solide après le traitement de l'eau par photocatalyse solaire. Cependant, la mise en place de ce procédé peut avoir des coûts prohibitifs. La solution envisagée consiste à réaliser des nanocatalyseurs supportés à partir de procédé de dépôts tels que le dépôt par spray ou la réalisation de nanocomposites par procédé plasma.

Annexes

Annexe 1

Diffractogramme des rayons X des différentes catégories de matériau disulfures (CuInS_2 et WS_2), sulfures (SnS) et oxydes (P25 et ZnO)

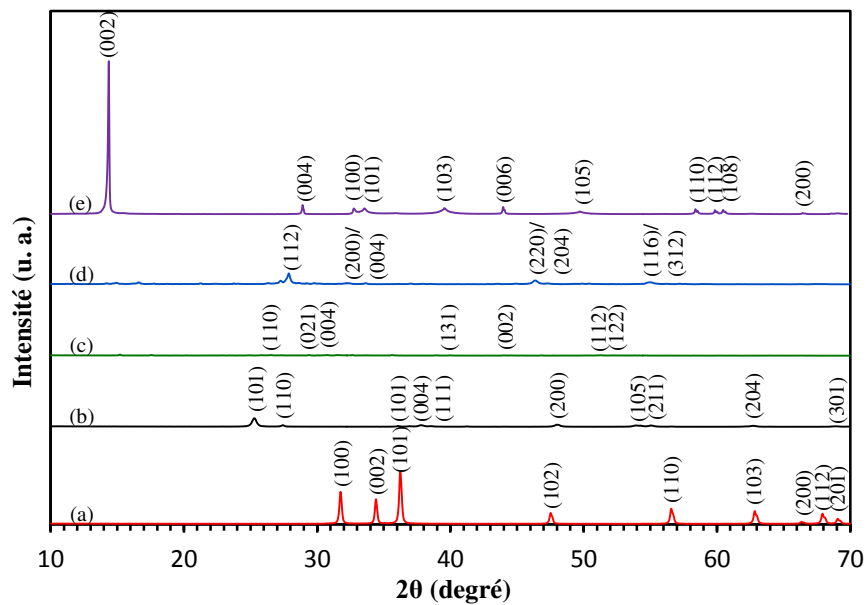


Figure A.1 : Diffractogramme des rayons X des différents catalyseurs (a) ZnO , (b) P25 , (c) SnS , (d) CuInS_2 et (e) WS_2

Annexe 2

Spectres d'analyse EDS et compositions chimiques élémentaires des nanocatalyseurs de ZnO alliés avec différents éléments chimiques

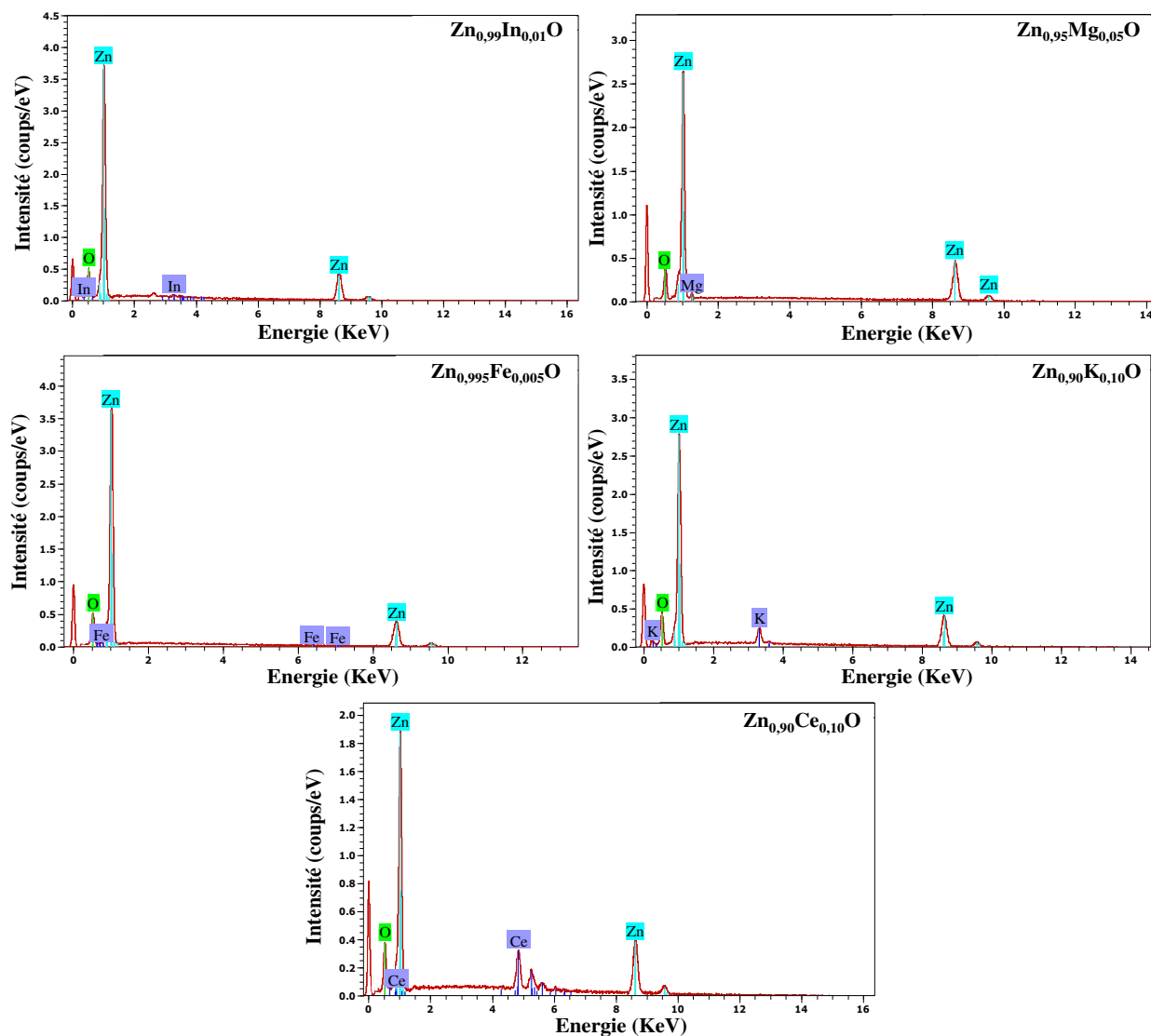


Figure A.2 : Spectres EDS des nanocatalyseurs de $Zn_{0,99}In_{0,01}O$, $Zn_{0,995}Fe_{0,005}O$, $Zn_{0,90}K_{0,10}O$, $Zn_{0,95}Mg_{0,05}O$ et $Zn_{0,90}Ce_{0,10}O$ synthétisés par voie sol-gel associée à un séchage dans des conditions supercritiques et recuits à 500 °C

Catalyseur	[M]/[Zn]	Zinc (at.%)	Oxygène (at.%)	Composition atomique des Éléments M (at.%)
$Zn_{0,99}In_{0,01}O$	0,02	48,69	50,29	In : 1,02
$Zn_{0,995}Fe_{0,005}O$	0,006	50,40	49,28	Fe : 0,32
$Zn_{0,90}K_{0,10}O$	0,10	44,36	50,90	K : 4,75
$Zn_{0,95}Mg_{0,05}O$	0,05	47,19	50,39	Mg : 2,42
$Zn_{0,90}Ce_{0,10}O$	0,11	44,54	50,19	Ce : 5,28

Tableau A.1 : Composition chimique élémentaire des nanocatalyseurs de $Zn_{0,99}In_{0,01}O$, $Zn_{0,995}Fe_{0,005}O$, $Zn_{0,90}K_{0,10}O$, $Zn_{0,95}Mg_{0,05}O$ et $Zn_{0,90}Ce_{0,10}O$ synthétisés par voie sol-gel associée à un séchage dans des conditions supercritiques et recuits à 500 °C

Annexe 3

Profils de la concentration relative expérimentale du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du solaire pour les matériaux disulfures, sulfures et oxydes

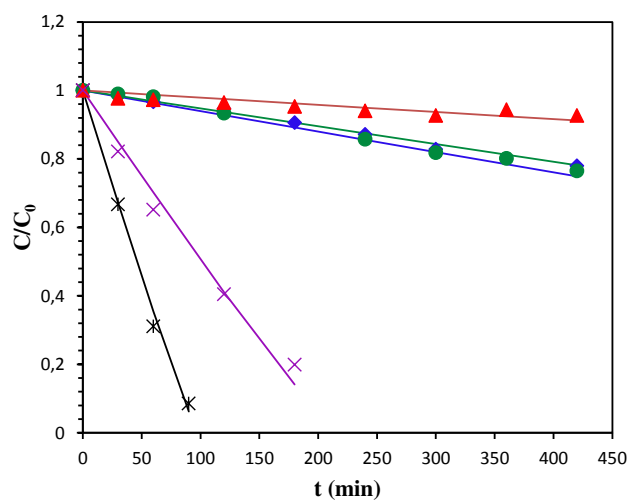


Figure A.3 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du solaire (250 nm à λ_c) pour le ZnS (▲), MoS_2 (◆), SnO_2 (●), ZnO (×) et P25 (*)

Annexe 4

Profils de la concentration en pyriméthanil dans le domaine du solaire pour les poudres nanométriques de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Li, K, Ca, Mg, P et Ce) synthétisées par voie sol-gel en conditions supercritiques à différentes concentrations en x variant de 0 à 0,10. Les poudres sont recuites à 500 °C

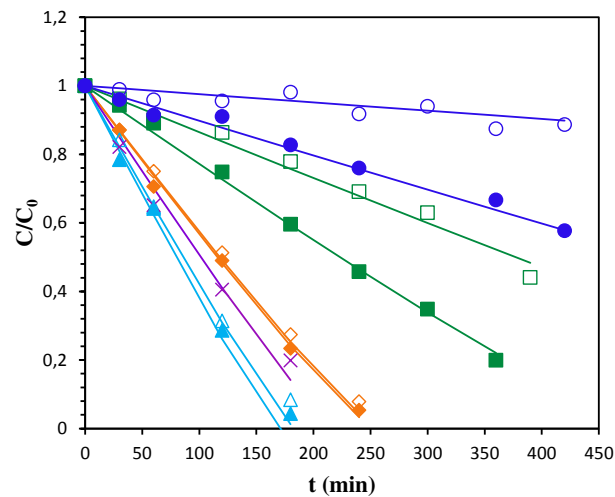


Figure A.4 : Évolution de la concentration relative expérimentale et simulée (trait continu) du pyriméthanil en fonction du temps d'irradiation dans le domaine du solaire (250 nm à λ_c) pour le ZnO dopé avec différentes familles d'éléments chimiques : $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ (\circ), $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ (\bullet), $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ (\square), $Zn_{0,99}In_{0,01}O$ (\blacksquare), $Zn_{0,90}K_{0,10}O$ (\diamond), $Zn_{0,98}Li_{0,02}O$ (\blacklozenge), ZnO (\times), $Zn_{0,95}Mg_{0,05}O$ (\triangle) et $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ (\blacktriangle)

Bibliographie

Bibliographie

A

- Adschiri T., Hakuta Y., Arai K., Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *39*, (2000), 4901–4907.
- Aguera A., Almansa E., Maldonado M.I., Photocatalytic pilot scale degradation study of Pyrimethanil and of its main degradaton products in waters by means of solid-phase extraction followed by gas and liquid chromatography with mass spectrometry detection, *Environ. Sci. Technol.*, *34*, (2000), 1563.
- Ahmed A.S., Shafeeq M.M., Singla M.L., Tabassum S., Naqvi A.H., Azam A., Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO₂ nanoparticles, *J. Lumin.*, *131*, (2011), 1–6.
- Amornpitoksuk P., Suwanboon S., Sangkanu S., Sukhoom A., Muensit N., Baltrusaitis J., Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer, *Powder Technol.*, *219*, (2012), 158–164.
- Anandan S., Vinu A., Mori T., Gokulakrishnan N., Srinivasu P., Murugesan V., Ariga K., Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol using lanthanum doped ZnO in aqueous suspension, *Catal. Commun.*, *8*, (2007), 1377–1382.
- Anandan S., Vinu A., Sheeja Lovely K.L.P., Gokulakrishnan N., Srinivasu P., Mori T., Murugesan V., Sivamurugan V., Ariga K., Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension, *J. Mol. Catal. A Chem.*, *266*, (2007), 149–157.
- ANSES, Réutilisation des eaux usées traitées pour l'irrigation des cultures, l'arrosage des espaces verts par aspersion et lavage des voiries, *Avis l'Anses*, (2012), 33.
- Arana J., Garriga i Cabo C., Fernandez Rodriguez C., Herrera Melian J.A., Ortega Méndez J.A., Dona Rodriguez J.M., Pérez Pena J., Combining TiO₂-photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides, *Chemosphere*, *71*, (2008), 788–794.
- Artaki I., Zerda T.W., Jonas J., Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process, *J. Non. Cryst. Solids*, *81*, (1986), 381–395.
- Artemyev M.V., Woggon U., Wannemacher R., Jaschinski H., Langbein W., Light Trapped in a Photonic Dot: Microspheres Act as a Cavity for Quantum Dot Emission, *Nano Lett.*, *1*, (2001), 309–314.
- Asoh H., Arai F., Ono S., Site-selective chemical etching of silicon using patterned silver catalyst, *Electrochem. Commun.*, *9*, (2007), 535–539.

- Assabane A., Ait Ichou Y., Tahiri H., Guillard C., Herrmann J.M., Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania., *Appl. Catal. B Environ.*, 24, (2000), 71–87.
- Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L., Schiavello M., Heterogeneous photocatalytic systems: influence of some operational variables on actual photons absorbed by aqueous dispersions of TiO₂, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 38, (1995), 411–419.
- Autengruber R., Luckeneder G., Hassel A.W., Corrosion of press-hardened galvanized steel, *Corros. Sci.*, 63, (2012), 12–19.
- Awasthi G.P., Adhikari S.P., Ko S., Kim H.J., Park C.H., Kim C.S., Facile synthesis of ZnO flowers modified graphene like MoS₂ sheets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and antibacterial properties, *J. Alloys Compd.*, 682, (2016), 208–215.
- Ayadi Z. Ben, El Mir L., Djessas K., Alaya S., Effect of substrate temperature on the properties of Al-doped ZnO films sputtered from aerogel nanopowders for solar cells applications, *Thin Solid Films*, 519, (2011), 7572–7574.
- Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reverón H., Garrabos Y., Cansell F., Review of supercritical fluids in inorganic materials science, *J. Supercrit. Fluids*, 38, (2006), 242–251.
- Azmat N.S., Ralston K.D., Muddle B.C., Cole I.S., Corrosion of Zn under acidified marine droplets, *Corros. Sci.*, 53, (2011), 1604–1615.
- Azouani R., Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, *Thèse de doctorat, Université de Paris 13*, (2009).

B

- Ba-Abbad M.M., Kadhum A.A.H., Mohamad A.B., Takriff M.S., Sopian K., Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, *Chemosphere*, 91, (2013), 1604–1611.
- Ba-Abbad M.M., Takriff M.S., Mohammad A.W., Enhancement of 2-chlorophenol photocatalytic degradation in the presence Co²⁺-doped ZnO nanoparticles under direct solar radiation, *Res. Chem. Intermed.*, 42, (2016), 5219–5236.
- Bahnemann D., Photocatalytic water treatment: Solar energy applications, *Sol. Energy*, 77, (2004), 445–459.

- Ballesteros Martin M.M., Sanchez Perez J.A., Acien Fernandez F.G., Casas Lopez J.L., Garcia-Ripoll A.M., Arques A., Oller I., Malato Rodriguez S., Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics, *Chemosphere*, 70, (2008), 1476–1483.
- Banerjee S., Pillai S.C., Falaras P., O'Shea K.E., Byrne J.A., Dionysiou D.D., New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, (2014), 2543–2554.
- Bányai L., Koch S.W., Semiconductor Quantum Dots, *World Sci. Ser. At. Mol. Opt. Phys.*, 2, (1993), 241.
- Barka-Bouaifel F., Sieber B., Bezzi N., Benner J., Roussel P., Boussekey L., Szunerits S., Boukherroub R., Synthesis and photocatalytic activity of iodine-doped ZnO nanoflowers, *J. Mater. Chem.*, 21, (2011), 10982.
- Barrios-Martinez A., Barbot E., Marrot B., Moulin P., Roche N., Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR, *J. Memb. Sci.*, 281, (2006), 288–296.
- Baruah S., Rafique R.F., Dutta J., Visible Light Photocatalysis By Tailoring Crystal Defects in Zinc Oxide Nanostructures, *Nano*, 03, (2008), 399–407.
- Ben Marai A., Djessas K., Ben Ayadi Z., Alaya S., Preparation and characterization of CuInSe₂ nanoparticles elaborated by novel solvothermal protocol using DMF as a solvent, *J. Alloys Compd.*, 486, (2015), 1038–1042.
- Benhabiles O., Chekir N., Tassalit D., Mahidine S., Merzouk N.K., Degradation Solaire d'un Polluant Pharmaceutique sur un Support Photocatalytique, 3, (2015), 107–113.
- Benhebal H., Chaib M., Leonard A., Lambert S.D., Crine M., Photodegradation of phenol and benzoic acid by sol-gel-synthesized alkali metal-doped ZnO, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 15, (2012), 264–269.
- Benhebal H., Chaib M., Malengreaux C., Lambert S.D., Leonard A., Crine M., Heinrichs B., Visible-light photo-activity of alkali metal doped ZnO, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45, (2014), 249–253.
- Benoit-Marquié F., Puech-Costes E., Braun A.M., Oliveros E., Maurette M.T., Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: Efficiency optimization and mechanistic investigations, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108, (1997), 65–71.
- Berenblut B.J., Dawson P., Wilkinson G.R., A comparison of the Raman spectra of anhydrite (CaSO₄) and gypsum (CaSO₄).2H₂O), *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, 29, (1973), 29–36.

- Bezou C., Nonat A., Mutin J.-C., Christensen A.N., Lehmann M.S., Investigation of the Crystal Structure of γ -CaSO₄, CaSO₄·0.5H₂O, and CaSO₄·0.6H₂O by Powder Diffraction Methods, *J. Solid State Chem.*, 117, (1995).
- Blair A., Malker H., Cantor K.P., Burmeister L., Wiklund K., Cancer among farmers. A review., *Scand. J. Work. Environ. Health*, 11, (1985), 397–407.
- Blake D.M., Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, *Golden, Color. USA, Natl. Renew. Energy Lab.*, (2001).
- Bloh J.Z., Dillert R., Bahnemann D.W., Transition metal-modified zinc oxides for UV and visible light photocatalysis, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19, (2012), 3688–3695.
- Bond G.C., Heterogeneous catalysis : principles and applications, (1987) (2nd ed.). Oxford [Oxfordshire] : Clarendon Press ; New York : Oxford University Press,.
- Boutin C., Technologies d'épuration en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées (REUT) Rapport final, *Conv. Parten. ONEMA-Cemagref 2008; Action 28 "Réutilisation Des Eaux Trait.*, (2009), 100.
- Brinker C., Scherer G., Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, (1990).
- Brinker C.J., Hydrolysis and condensation of silicates : Effects on structure, *J. Non. Cryst. Solids*, 100, (1988), 31–50.
- Brochier A., Coeure P., Ferrand B., Gay J.C., Joubert J.C., Mareschal J., Hétéroépitaxie de couches minces de grenat de fer-yttrium par méthode de flux et synthèse hydrothermale, *J. Cryst. Growth*, 13/14, (1972), 571–575.
- Brown H.E., Zinc oxide rediscovered, (1957). New Jersey Zinc Company, New York.
- Bruner L., Kozak J., Zur Kenntnis der Photokatalyse. I. Die Lichtreaktion in Gemischen: Uransalz + Oxalsäure, *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angew. Phys. Chemie*, 17, (1911), 354–360.
- Brunet J.F., Etat des lieux sur la pollution des fleuves par les PCB dans le monde. Actions des pouvoirs publics. Exemples de décontamination, *Rapp. Final*, (2007).
- Buckley A.M., Greenblatt M., A comparison of the microstructural properties of silica aerogels and xerogels, *J. Non. Cryst. Solids*, 143, (1992), 1–13.
- Buckmaster R., Hanada T., Kawazoe Y., Cho M.W., Yao T., Urushihara N., Yamamoto A., Novel method for site-controlled surface nanodot fabrication by ion beam synthesis, *Nano Lett.*, 5, (2005), 771–776.

Butler E.C., Davis A.P., Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, *70*, (1993), 273–283.

Buxton G. V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}$) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *17*, (1988), 513–886.

Byrappa K., Subramani A.K., Ananda S., Lokanatha Rai K.M., Dinesh R., Yoshimura M., Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO, *Bull. Mater. Sci.*, *29*, (2006), 433–438.

C

Caglar M., Ilican S., Caglar Y., Yakuphanoglu F., Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Appl. Surf. Sci.*, *255*, (2009), 4491–4496.

Calleja J., Cardona M., Resonant Raman scattering in ZnO, *Phys. Rev. B*, *16*, (1977), 3753–3761.

Canler J.P., Perret J.M., Étude Des Pré-Traitements Etude des pré-traitements compacts basés uniquement sur le tamisage fin. Cas du traitement des eaux résiduaires urbaines ou domestiques, *Doc. Tech. FNDAE*, N°28, (2004), 1–64.

Carbajo J., Jiménez M., Miralles S., Malato S., Faraldos M., Bahamonde A., Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices, *Chem. Eng. J.*, *291*, (2016), 64–73.

Carp O., Huisman C.L., Reller A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.*, *32*, (2004), 33–177.

Cassano A.E., Martin C.A., Brandi R.J., Alfano O.M., Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *34*, (1995), 2155–2201.

Chang H., Wu N., Zhu F., A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO_2 catalyst, *Water Res.*, *34*, (2000), 407–416.

Chatterjee D., Dasgupta S., Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, *6*, (2005), 186–205.

Chen C., Liu L., Lin C., Yang Y., High-pressure phase transformation in CaSO_4 , *J. Phys. Chem. Solids*, *62*, (2001), 1293–1298.

Chen C., Yu B., Liu P., Liu J., Wang L., Investigation of nano-sized ZnO particles fabricated by various synthesis routes, *J. Ceram. Process. Res.*, *12*, (2011), 420–425.

- Chen F., Cao Y., Jia D., A facile route for the synthesis of ZnS rods with excellent photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.*, 234, (2013), 223–231.
- Chen W., Ghosh D., Chen S., Large-scale electrochemical synthesis of SnO₂ nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, 43, (2008), 5291–5299.
- Cheng S.A., Fung W.K., Chan K.Y., Shen P.K., Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water., *Chemosphere*, 52, (2003), 1797–1805.
- Chevreuril M., Chesterikoff A., Létolle R., PCB pollution behaviour in the River Seine, *Water Res.*, 21, (1987), 427–434.
- Chiang R.K., Chuang N.T., Hydrothermal synthesis and structure characterization of a new 3D vanadium hydrogen phosphite with 14-ring channels: (C₅N₂H₁₄)[VO(H₂O)]₃(HPO₃)₄·H₂O, *J. Solid State Chem.*, 178, (2005), 3040–3045.
- Cho S., Jang J.W., Lee J.S., Lee K.H., Carbon-doped ZnO nanostructures synthesized using vitamin C for visible light photocatalysis, *J. CrystEngComm*, 12, (2010), 3929.
- Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.*, 44, (2010), 2997–3027.
- Chou S.S., Sai N., Lu P., Coker E.N., Liu S., Artyushkova K., Luk T.S., Kaehr B., Brinker C.J., Understanding catalysis in a multiphase two-dimensional transition metal dichalcogenide, *Nat. Commun.*, 6, (2015), 8311.
- Choubert J.M., Pomiès M., Martin Ruel S., Coquery M., Influent concentrations and removal performances of metals through municipal wastewater treatment processes, *Water Sci. Technol.*, 63, (2011), 1967–1973.
- Comparelli R., Fanizza E., Curri M.L., Cozzoli P.D., Mascolo G., Agostiano A., UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates, *Appl. Catal. B Environ.*, 60, (2005), 1–11.
- Coquery M., Pomies M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miegé C., Esperanza M., Soulier C., Choubert J.M., Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux., *Tech. - Sci. - Methodes*, (2011), 25–43.
- Correia F., Goetz V., Plantard G., Sacco D., A Model for Solar Photocatalytic Mineralization, *J. Sol. Energy Eng.*, 133, (2011), 031002.
- Correia F., Etude expérimentale et modélisation de réacteurs photochimiques solaires: performances des médias photocatalytiques, *Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia*, 8521, (2011).

Cuscó R., Alarcón-Lladó E., Ibanez J., Artús L., Jiménez J., Wang B., Callahan M.J., Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, *Phys Rev B*, 75, (2007), 165202.

D

Daghrir R., Drogui P., Robert D., Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications : A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, (2013), 3581–3599.

Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B., Raman Effect in Zinc Oxide, *J. Phys. Chem. Solids* Mitra J. I. Bryant, *Bull. Am. Phys. Soc*, 142, (1966), 1085–333.

Daneshvar N., Aber S., Seyed Dorraji M.S., Khataee A.R., Rasoulifard M.H., Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light, *Sep. Purif. Technol.*, 58, (2007), 91–98.

De Lange R.S.A., Hekking J.H.A., Keizer K., Burggraaf A.J., Polymeric-silica-based sols for membrane modification applications: sol-gel synthesis and characterization with SAXS, *J. Non. Cryst. Solids*, 191, (1995), 1–16.

Debuyst R., Gallez B., Tilquin B., Résonance paramagnétique électronique (RPE) : Principes et applications biomédicales, *Louv. Med.*, 118, (1999), 205–213.

Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H., Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: Parameter study and reaction pathways, *Appl. Catal. B Environ.*, 60, (2005), 93–106.

Demirboğa B., Önal A.M., ESR and conductivity investigations on electrochemically synthesized polyfuran and polythiophene, *J. Phys. Chem. Solids*, 61, (2000), 907–913.

Deshpande R., Hua D.W., Smith D.M., Brinker C.J., Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. III. Effects of surface tension, *J. Non. Cryst. Solids*, 144, (1992), 32–44.

Dhahri R., Hjiri M., El Mir L., Fazio E., Neri F., Barreca F., Donato N., Bonavita A., Leonardi S.G., Neri G., ZnO:Ca nanopowders with enhanced CO₂ sensing properties, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 48, (2015), 255503.

Di Paola A., Marci G., Palmisano L., Schiavello M., Uosaki K., Ikeda S., Ohtani B., Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions : Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol, *J. Phys. Chem. C*, 106, (2001), 637–645.

Dindar B., İçli S., Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 140, (2001), 263–268.

Ding Z., Lu G.Q., Greenfield P.F., Role of the Crystallite Phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water, *J. Phys. Chem. B*, *104*, (2000), 4815–4820.

Djessas K., Bouchama I., Gauffier J.L., Ben Ayadi Z., Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells, *Thin Solid Films*, *555*, (2014), 28–32.

Doerffler W., Hauffe K., Heterogeneous Photocatalysis II. The Mechanism of the Carbon Monoxide Oxidation at Dark and Illuminated Zinc Oxide Surfaces, *J. Catal.*, *3*, (1964), 171–178.

Doong R.A., Chen C.H., Maithreepala R.A., Chang S.M., The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions, *Water Res.*, *35*, (2001), 2873–2880.

Dore M.H.I., Singh R.G., Khaleghi-moghadam A., Achari G., Cost differentials and scale for newer water treatment technologies, *Int. J. Water Resour. Environ. Eng.*, *5*, (2013), 100–109.

Dransfield G.P., Inorganic Sunscreens, *Radiat. Prot. Dosim.*, *91*, (2000), 271–273.

E

Ebelmen J.J., *Comptes Rendus l'Académie Des Sci.*, *21*, (1845), 502.

El Mir L., Ben Ayadi Z., Saadoun M., Djessas K., von Bardeleben H.J., Alaya S., Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, *Appl. Surf. Sci.*, *254*, (2007), 570–573.

Elatmani K., Plantard G., Sacco D., Aitichou I., Goetz V., Innovative photocatalytic media optimized for solar-powered remediation: Application to pyrimethanil treatment, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, *16*, (2013), 1117–1124.

Emeline A.V., Ryabchuk V., Serpone N., Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, *133*, (2000), 89–97.

Evgenidou E., Konstantinou I., Fytianos K., Poullos I., Albanis T., Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions, *Catal. Today*, *124*, (2007), 156–162.

F

Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J., Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catal. Today*, *54*, (1999), 309–319.

- Fatone F., Di Fabio S., Bolzonella D., Cecchi F., Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs), *Water Res.*, *45*, (2011), 93–104.
- Fernández P., Blanco J., Sichel C., Malato S., Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors, *Catal. Today*, *101*, (2005), 345–352.
- Fu M., Li Y., Wu S., Lu P., Liu J., Dong F., Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, *258*, (2011), 1587–1591.
- Fujihira M., Satoh Y., Osa T., Heterogeneous Photocatalytic Reactions on Semiconductor Materials. III. Effect of pH and Cu²⁺ ions on the Photo-Fenton Type reaction, *Chem. Soc. Japan*, *55*, (1982), 666–671.
- Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, *238*, (1972), 37–38.
- G**
- Galindo C., Jacques P., Kalt A., Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: Kinetic and mechanistic investigations, *Chemosphere*, *45*, (2001), 997–1005.
- Galland D., Herve A., ESR spectra of the zinc vacancy in ZnO, *Phys. Lett.*, *33A*, (1970), 1–2.
- Galvez J., Malato Rodriguez S., Solar detoxification, *United Nations Educ. Sci. Cult. Organ.*, (2003), 237.
- Ganesh I., Sekhar P.S.C., Padmanabham G., Sundararajan G., Influence of Li-doping on structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO nano-powder formed in a novel solution pyro-hydrolysis route, *Appl. Surf. Sci.*, *259*, (2012), 524–537.
- Gao H., Yang J., Nanoscale Silicon Dioxide Prepared by Sol-Gel Process, *J. Mod. Appl. Sci.*, *4*, (2010), 152–156.
- Gasperi J., Laborie B., Rocher V., Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: Removal study of a large broad spectrum of pollutants, *Chem. Eng. J.*, *211-212*, (2012), 293–301.
- Gautron E., Buffière M., Harel S., Assmann L., Arzel L., Brohan L., Kessler J., Barreau N., Microstructural characterization of chemical bath deposited and sputtered Zn(O,S) buffer layers, *Thin Solid Films*, *535*, (2013), 175–179.
- Gaya U.I., Abdullah A.H., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, *9*, (2008), 1–12.

- Georgekutty R., Seery M.K., Pillai S.C., A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: Synthesis, properties, and mechanism, *J. Phys. Chem. C*, *112*, (2008), 13563–13570.
- Ghribi F., El Mir L., Omri K., Djessas K., Sputtered ZnS thin film from nanoparticles synthesized by hydrothermal route, *Optik (Stuttg.)*, *127*, (2016), 3688–3692.
- Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone-Science Eng.*, *9*, (1987), 335–352.
- Goetz V., Cambon J.P., Sacco D., Plantard G., Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO₂, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, *48*, (2009), 532–537.
- Gomez J.L., Tigli O., Zinc oxide nanostructures: From growth to application, *J. Mater. Sci.*, *48*, (2013), 612–624.
- Gratzel M., Howe R.F., Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO₂ colloids, *J. Phys. Chem.*, *94*, (1990), 2566–2572.
- Gray L.E., Ostby J.S., Kelce W.R., Developmental Effects of an Environmental Antiandrogen: The Fungicide Vinclozolin Alters Sex Differentiation of the Male Rat, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, *129*, (1994), 46–52.
- ## H
- Haddou M., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, *Thèse de doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier*, (2010).
- Haibo O., Feng H.J., Cuiyan L., Liyun C., Jie F., Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties, *Mater. Lett.*, *111*, (2013), 217–220.
- Hall R.N., Electron-hole recombination in Germanium, *Phys. Rev.*, *87*, (1952), 387.
- Hamilton J.W.J., Byrne J.A., Dunlop P.S.M., Dionysiou D.D., Pelaez M., O'Shea K., Synnott D., Pillai S.C., Evaluating the mechanism of visible light activity for N,F-TiO₂ using photoelectrochemistry, *J. Phys. Chem. C*, *118*, (2014), 12206–12215.
- Hayat K., Gondal M.A., Khaled M.M., Ahmed S., Shemsi A.M., Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water, *Appl. Catal. A Gen.*, *393*, (2011), 122–129.
- Heller R.B., McGannon J., Weber A.H., Precision determination of the lattice constants of zinc oxide, *J. Appl. Phys.*, *21*, (1950), 1283–1284.

- Hench L.L., Science of Ceramic Chemical Processing, Eds. L.L. Hench D.R. Ulrich, John Wiley Sons, Inc., New York, (1986), 52.
- Hernández A., Maya L., Sánchez-Mora E., Sánchez E.M., Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide ZnO-Fe₂O₃, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 42, (2007), 71–78.
- Herrmann J.M., Disdier J., Pichat P., Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination, *Chem. Phys. Lett.*, 108, (1984), 618–622.
- Herrmann J.M., Guillard C., Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters, *Comptes Rendus l'Académie Des Sci. - Ser. IIC - Chem.*, 3, (2000), 417–422.
- Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catal. Today*, 24, (1995), 157–164.
- Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 53, (1999), 115–129.
- Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications, *Top. Catal.*, 34, (2005), 49–65.
- Hewer T.L.R., Machado B.C., Freire R.S., Guardani R., Ag₃PO₄ sunlight-induced photocatalyst for degradation of phenol, *RSC Adv.*, 4, (2014), 34674.
- Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, (1995), 69–96.
- Hosono E., Fujihara S., Kimura T., Imai H., Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 29, (2004), 71–79.
- Houas A., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B Environ.*, 31, (2001), 145–157.
- Hsing H.J., Chiang P.C., Chang E.E., Chen M.Y., The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, 141, (2007), 8–16.
- Hu H., Deng C., Sun M., Zhang K., Yang M., Solvothermal preparation and characterization of sheet-like CuInSe₂ with hierarchically mesoporous structures, *Mater. Lett.*, 65, (2011), 617–620.
- Hu K.H., Liu Z., Huang F., Hu X.G., Han C.L., Synthesis and photocatalytic properties of nano-MoS₂/kaolin composite, *Chem. Eng. J.*, 162, (2010), 836–843.

Huang J., Wang X., Jin Q., Liu Y., Wang Y., Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite, *J. Environ. Manage.*, 84, (2007), 229–236.

Huheey J.E., Keiliter E.A., Pousse A., Keiter R.L., Chimie inorganique, (1996).

I

Ibhadon A.O., Fitzpatrick P., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *J. Catal.*, 3, (2014), 189–218.

IGRAC, The world's groundwater resources. Contribution to Chapter 4., *IGRAC*, 2, (2004), 1–10.

Ikehata K., El-din M.G.M., Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review, *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, (2006), 81–135.

Iliev V., Tomova D., Rakovsky S., Eliyas A., Puma G.L., Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO_3/TiO_2 photocatalysts under UV and visible light irradiation, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 327, (2010), 51–57.

ILZSG, International Lead and Zinc Statistics, (2015).

Ineris, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Les polyChloroBiphenyles (PCB), *DRC-11-118962-11081A*, (2011), 89.

Irish D.E., Walrafen G.E., Raman and Infrared Spectral Studies of Aqueous Calcium Nitrate Solutions, *J. Chem. Phys.*, 46, (1967), 378.

Ivetić T.B., Dimitrievska M.R., Finčur N.L., Dačanin L.R., Gúth I.O., Abramović B.F., Lukić-Petrović S.R., Effect of annealing temperature on structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic efficiency in alprazolam degradation, *Ceram. Int.*, 40, (2014), 1545–1552.

J

Jackson S.D., Rao C.N.R., Müller A., Metal Oxide Catalysis, *Wiley-VCH, Weinheim*, (2009).

Jakes P., Erdem E., Finite size effects in ZnO nanoparticles: An electron paramagnetic resonance (EPR) analysis, *Phys. Status Solidi*, 5, (2011), 56–58.

James D., Zubkov T., Photocatalytic properties of free and oxide-supported MoS_2 and WS_2 nanoparticles synthesized without surfactants, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 262, (2013), 45–51.

- Janin T., Goetz V., Brosillon S., Plantard G., Solar photocatalytic mineralization of 2,4-dichlorophenol and mixtures of pesticides: Kinetic model of mineralization, *Sol. Energy*, *87*, (2013), 127–135.
- Janin T., Traitement d'effluents phytosanitaires par héliocatalyse - Hybridation sorption/photocatalyse, *Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia*, (2011). Université de perpignan via domitia.
- Janot R., Guérard D., One-step synthesis of maghemite nanometric powers by ball milling, *J. Alloys Compd.*, *333*, (2002), 302–307.
- Janzen E.G., Kotake Y., Hinton R.D., Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PNB-type spin traps, *Free Radiac. Biol. Med.*, *12*, (1991), 169–173.
- Jung D., Syntheses and characterizations of transition metal-doped ZnO, *Solid State Sci.*, *12*, (2010), 466–470.
- K**
- Kacem M., Plantard G., Wery N., Goetz V., Kinetics and efficiency displayed by supported and suspended TiO₂ catalysts applied to the disinfection of Escherichia coli, *Chinese J. Catal.*, *35*, (2014), 1571–1577.
- Kaftelen H., Ocakoglu K., Thomann R., Tu S., Weber S., Erdem E., EPR and photoluminescence spectroscopy studies on the defect structure of ZnO nanocrystals, *Phys. Rev. B*, *86*, (2012), 1–9.
- Kahouli M., Barhoumi A., Bouzid A., Al-Hajry A., Guermazi S., Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method, *Superlattices Microstruct.*, *85*, (2015), 7–23.
- Kanade K.G., Kale B.B., Aiyer R.C., Das B.K., Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties, *Mater. Res. Bull.*, *41*, (2006), 590–600.
- Kanade K.G., Kale B.B., Baeg J.O., Lee S.M., Lee C.W., Moon S.J., Chang H., Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *Mater. Chem. Phys.*, *102*, (2007), 98–104.
- Kansal S.K., Singh M., Sud D., Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J. Hazard. Mater.*, *141*, (2007), 581–590.
- Karunakaran C., Gomathisankar P., Manikandan G., Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide, *Mater. Chem. Phys.*, *123*, (2010), 585–594.

- Karunakaran C., Rajeswari V., Gomathisankar P., Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of solgel synthesized ZnO and Ag-ZnO, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, *14*, (2011), 133–138.
- Kato S., Mashio F., Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst, *Abtr B. Annu Meet Chem. Soc. Japan*, (1956), 223.
- Khodja A.A., Sehili T., Pilichowski J.F., Boule P., Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, *141*, (2001), 231–239.
- Kim K.J., Kreider P.B., Choi C., Chang C.H., Ahn H.G., Visible-light-sensitive Na-doped p-type flower-like ZnO photocatalysts synthesized via a continuous flow microreactor, *RSC Adv.*, *3*, (2013), 12702.
- Kisch H., Macyk W., Visible-light photocatalysis by modified titania, *J. ChemPhysChem*, *3*, (2002), 399–400.
- Kistler S.S., Coherent Expanded-Aerogels, *J. Phys. Chem.*, *36*, (1932), 52–64.
- Knoll M., Berechnungsgrundlagen und neuere Ausführungsformen des Kathodenstrahlzillographen. (The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph.), *Manuscr. a Lect. Cranz-Colloquium Technol. Univ. Berlin June 4*, (1931), 1–26.
- Koide S., Nonami T., Disinfecting efficacy of a plastic container covered with photocatalyst for postharvest, *Food Control*, *18*, (2007), 1–4.
- Kolesnik S., Dabrowski B., Mais J., Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO, *J. Appl. Phys.*, *95*, (2004), 2582–2586.
- Kong J.Z., Li A.D., Zhai H.F., Gong Y.P., Li H., Wu D., Preparation, characterization of the Ta-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity under visible-light illumination, *J. Solid State Chem.*, *182*, (2009), 2061–2067.
- Kontoyannis C.G., Vagenas N. V., Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy, *Analyst*, *125*, (1999), 251–255.
- Kopp G., Lean J.L., A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and climate significance, *Geophys. Res. Lett.*, *38*, (2011), 1–7.
- Kornyushchenko A.S., Jayatissa A.H., Natalich V.V., Perekrestov V.I., Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors, *Thin Solid Films*, *604*, (2016), 48–54.

- Kouamé A.N., Masson R., Robert D., Keller N., Keller V., β -SiC foams as a promising structured photocatalytic support for water and air detoxification, *Catal. Today*, 209, (2013), 13–20.
- Krithiga R., Chandrasekaran G., Synthesis, structural and optical properties of vanadium doped zinc oxide nanograins, *J. Cryst. Growth*, 311, (2009), 4610–4614.
- Kubelka P., Munk F., Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift Für Tech. Phys.*, 12, (1931), 593–601.
- Kumari R., Sahai A., Goswami N., Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 25, (2015), 300–309.
- Kuo C.S., Tseng Y.H., Li Y.Y., Wettability and superhydrophilic TiO₂ film formed by chemical vapor deposition, *Chem. Lett.*, 35, (2006), 356–357.
- L**
- Lafi W.K., Al-Qodah Z., Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 137, (2006), 489–497.
- Lair A., Ferronato C., Chovelon J.M., Herrmann J.M., Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 193, (2008), 193–203.
- Lam S.M., Sin J.C., Abdullah A.Z., Mohamed A.R., Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review, *Desalin. Water Treat.*, 41, (2012), 131–169.
- Landau M., The phenomenon of photocatalyst, *Comptes Rendus Hebd. des Séances l'Acad. des Sci.*, 156, (1913), 1894–1896.
- Lathasree S., Rao A.N., Sivasankar B., Sadasivam V., Rengaraj K., Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 223, (2004), 101–105.
- Lhomme L., Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support : application aux effluents agricoles, *Thèse de doctorat, Université de Renne I*, (2006).
- Li F., Wu J., Qin Q., Li Z., Huang X., Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures, *Powder Technol.*, 198, (2010), 267–274.

- Li H., Wang D., Wang P., Fan H., Xie T., Synthesis and Studies of the Visible-Light Photocatalytic Properties of Near-Monodisperse Bi-Doped TiO₂ Nanospheres, *Chem. - A Eur. J.*, *15*, (2009), 12521–12527.
- Li J., Xu Y., Wu D., Sun Y., Hydrothermal synthesis of novel sandwich-like structured ZnS/octylamine hybrid nanosheets, *Solid State Commun.*, *130*, (2004), 619–622.
- Lide D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, *73rd Ed.* CRC Press. New York, (1992).
- Lin C.F., Wu C.H., Onn Z.N., Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems, *J. Hazard. Mater.*, *154*, (2008), 1033–1039.
- Lin J., Yu J.C., Lo D., Lam S.K., Photocatalytic Activity of Rutile Ti_{1-x}Sn_xO₂ Solid Solutions, *J. Catal.*, *183*, (1999), 368–372.
- Lindner M., Bahnemann D.W., Hirthe B., Griebler W.D., Solar Water Detoxification: Novel TiO₂ Powders as Highly Active Photocatalysts, *J. Sol. Energy Eng.*, *119*, (1997), 120–125.
- Linnow K., Steiger M., Determination of equilibrium humidities using temperature and humidity controlled X-ray diffraction (RH-XRD), *Anal. Chim. Acta*, *583*, (2007), 197–201.
- Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, *95*, (1995), 735–758.
- Liqiang J., Xiaojun S., Baifu X., Baiqi W., Weimin C., Honggang F., The preparation and characterization of la doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.*, *177*, (2004), 3375–3382.
- Liu H.K., Parvizi-Majidi A., Effect of Particle Additions on Drying Stresses and the Green Density of Sol-Gel-Processed Three-Dimensional Ceramic-Matrix Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, *81*, (1998), 1824–1828.
- Livage J., Henry M., Sanchez C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.*, *18*, (1988), 259–341.
- Livage J., Les procédés sol-gel, *Rev. Verre*, *6*, (2000), 5.
- Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D., Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions, *Catal. Today*, *76*, (2002), 235–246.
- Luo Q., Wang L., Wang D., Yin R., Li X., An J., Yang X., Preparation, characterization and visible-light photocatalytic performances of composite films prepared from polyvinyl chloride and SnO₂ nanoparticles, *J. Environ. Chem. Eng.*, *3*, (2015), 622–629.

Lv X., Wang Y., Wang Y., Lin Z., Study on Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenol by ZnS Microsphere, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16, (2016), 1060–1066.

M

Mageshwari K., Mali S.S., Sathyamoorthy R., Patil P.S., Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications, *Powder Technol.*, 249, (2013), 456–462.

Malato S., Blanco J., Campos A., Cáceres J., Guillard C., Herrmann J.M., Fernández-Alba A.R., Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale, *Appl. Catal. B Environ.*, 42, (2003), 349–357.

Malato S., Blanco J., Richter C., Maldonado M.I., Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Application to pesticide container recycling, *Appl. Catal. B Environ.*, 25, (2000), 31–38.

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today*, 147, (2009), 1–59.

Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A., Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 10, (2001), 82–91.

Marchal J., Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes Michelinceros, *Thèse de doctorat, Université Paris XI UFR Scientifique d'Orsay*, (2006).

Marchebois H., Joiret S., Savall C., Bernard J., Touzain S., Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy, *Surf. Coatings Technol.*, 157, (2002), 151–161.

Marine W., Patrone L., Luk'Yanchuk B., Sentis M., Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation, *Appl. Surf. Sci.*, 154, (2000), 345–352.

Markham M.C., Hannan M.C., Evans S.W., Factors Influencing the Oxidation of Phenols, Catalyzed by Zinc Oxide and Light, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, (1954), 820–823.

Martin Ruel S., Choubert J.M., Esperanza M., Miège C., Navalon Madrigal P., Budzinski H., Le Ménach K., Lazarova V., Coquery M., On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications, *Water Sci. Technol.*, 63, (2011), 2486–2497.

Martin S.T., Herrmann H., Choi W., Hoffmann M.R., Time-resolved Microwave Conductivity, *J. chem.Soc.*, 90, (1994), 3315–3322.

- Matthews R.W., Response to the comment. "Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst," *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 6853–6854.
- Mattox D.M., Physical vapor deposition (PVD) processes, *Met. Finish.*, 99, (2001), 409–423.
- McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B., Wong-Ng W., Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship, *Powder Diffr.*, 1, (1986), 265–275.
- Meddouri M., Djouadi D., Chelouche A., Touam T., Chergui A., Effect of co-solvent on structural and morphological properties of ZnO aerogel prepared by a modified sol-gel process, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 66, (2014), 10402.
- Mendil R., Ben Ayadi Z., Djessas K., Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnS nanoparticles synthesized by solvothermal route, *J. Alloys Compd.*, 678, (2016), 87–92.
- Milea C.A., Bogatu C., The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process, *Bull. Transilv. Univ. Brasov Eng. Sci.*, 4, (2011), 59–66.
- Mills A., Le Hunte S., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108, (1997), 1–35.
- Minero C., Vione D., A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries, *Appl. Catal. B Environ.*, 67, (2006), 257–269.
- Minero C., Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface, *Catal. Today*, 54, (1999), 205–216.
- Miquel G., La qualité de l'eau et de l'assainissement en France, *Rapp. l'Office Parlem. D'évaluation Des Choix Sci. Technol.*, (2003), 293.
- Modestov A.D., Lev O., Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 112, (1998), 261–270.
- Mohapatra D.P., Brar S.K., Dagher R., Tyagi R.D., Picard P., Surampalli R.Y., Drogui P., Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO₂ and ZnO, *Sci. Total Environ.*, 485-486, (2014), 263–269.
- Moisan S., Nouvelles approches pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en milieux fluides supercritiques, *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1*, (2006).

- Morales-Flores N., Pal U., Sánchez Mora E., Photocatalytic behavior of ZnO and Pt-incorporated ZnO nanoparticles in phenol degradation, *Appl. Catal. A Gen.*, 394, (2011), 269–275.
- Moribe S., Ikoma T., Akiyama K., Zhang Q., Saito F., Tero-Kubota S., EPR study on paramagnetic species in nitrogen-doped ZnO powders prepared by a mechanochemical method, *Chem. Phys. Lett.*, 436, (2007), 373–377.
- Morris B.L., Lawrence A.R.L., Chilton P.J.C., Adams B., Calow R.C., Klinck B.A., Groundwater and its Susceptibility to Degradation : A Global Assessment of the Problem and Options for Management., *Early Warning and Assessment Report Series, RS. 03-3. United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya.*, (2003).
- Mortezaali A., Moradi R., The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H₂S gas sensors, *Sensors Actuators, A Phys.*, 206, (2014), 30–34.

N

- Nakamura R., Tanaka T., Nakato Y., Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO₂ film electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004), 10617–10620.
- Navarro S., Fenoll J., Vela N., Ruiz E., Navarro G., Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight, *J. Hazard. Mater.*, 172, (2009), 1303–1310.
- Navarro S., Fenoll J., Vela N., Ruiz E., Navarro G., Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment, *Chem. Eng. J.*, 167, (2011), 42–49.
- Nosaka Y., Fox M.A., Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 1893–1897.

O

- Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Sanchez-Pérez J.A., Malato S., Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale, *J. Hazard. Mater.*, 138, (2006), 507–517.
- Oller I., Malato S., Sanchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gasso R., Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system, *Catal. Today*, 129, (2007), 69–78.

- Ollis D.F., Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy: Proceedings of the Eighth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, IPS-8, held July 15--20, 1990, in Palermo, Italy, In E. Pelizzetti & M. Schiavello (Eds.), (1991) (pp. 593–622). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Omri K., Bettaibi A., Najeh I., Rabaoui S., Khirouni K., El Mir L., Role of annealing temperature on electrical and optical properties of ZnO nanoparticles for renewable energy applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 27, (2016), 226–231.
- Omri K., Najeh I., Dhahri R., El Ghoul J., El Mir L., Effects of temperature on the optical and electrical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method, *Microelectron. Eng.*, 128, (2014), 53–58.
- Ouzaouit K., Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite, *Thèse de doctorat, Université Sud Toulon Var*, (2008).
- Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoç H., A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.*, 98, (2005), 1–103.
- P**
- Palmisano L., Augugliaro V., Sclafani A., Schiavello M., Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 6710–6713.
- Parashar S.K.S., Murty B.S., Repp S., Weber S., Erdem E., Investigation of intrinsic defects in core-shell structured ZnO nanocrystals, *J. Appl. Phys.*, 111, (2012), 113712.
- Pardeshi S.K., Patil A.B., A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy, *Sol. Energy*, 82, (2008), 700–705.
- Parra S., Olivero J., Pulgarin C., Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Appl. Catal. B Environ.*, (a) 36, (2002), 75–85.
- Parra S., Olivero J., Pulgarin C., Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Appl. Catal. B Environ.*, (b) 36, (2002), 75–85.
- Patil A.B., Patil K.R., Pardeshi S.K., Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO, *J. Hazard. Mater.*, 183, (2010), 315–323.

- Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D.D., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.*, 125, (2012), 331–349.
- Peng F., Cai L., Yu H., Wang H., Yang J., Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.*, 181, (2008), 130–136.
- Peng W.Q., Qu S.C., Cong G.W., Wang Z.G., Structure and visible luminescence of ZnO nanoparticles, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 9, (2006), 156–159.
- Peng Y., Qin S., Wang W.S., Xu A.W., Fabrication of porous Cd-doped ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and stability, *J. CrystEngComm*, 15, (2013), 6518.
- Pernot J., Propriétés électriques du ZnO monocristallin, *Thèse de doctorat, Université de Grenoble*, (2012).
- Pham T., Proulx S., PCBs and PAHs in the Montreal urbain community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence river, *J. Pergamon*, 31, (1997), 1887–1896.
- Pichat P., Disdier J., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C., Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis, *Catal. Today*, 63, (2000), 363–369.
- Plantard G., Correia F., Goetz V., Kinetic and efficiency of TiO₂-coated on foam or tissue and TiO₂-suspension in a photocatalytic reactor applied to the degradation of the 2,4-dichlorophenol, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 222, (2011), 111–116.
- Plantard G., Goetz V., Sacco D., TiO₂-coated foams as a medium for solar catalysis, *Mater. Res. Bull.*, 46, (2011), 231–234.
- Plantard G., Goetz V., Experimental and numerical studies of a solar photocatalytic process in a dynamic mode applied to three catalyst media, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 62, (2012), 129–136.
- Plantard G., Goetz V., Correlations between optical, specific surface and photocatalytic properties of media integrated in a photo-reactor, *Chem. Eng. J.*, 252, (2014), 194–201.
- Plantard G., Janin T., Goetz V., Brosillon S., Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 115-116, (2012), 38–44.
- Plantard G., Du matériau divisé au photo-réacteur solaire, *HDR, Univ. Perpignan*, (2014), 168.

- Pomiès M., Choubert J.M., Coquery M., Devenir des métaux au sein des stations d'épuration – Analyse d'une base de données spécifique, *J. Cemagref*, (2009), 27.
- Popescu M., Les rayons X et la structure des amorphes, *Le J. Phys. IV*, 6, (1996), C4–33–C4–40.
- Pöpl A., Völkel G., ESR and photo-ESR investigations of the V_0^+ centre in ZnO raw material and Li-doped ZnO ceramic powder, *Phys. Status Solidi*, 121, (1990), 195–204.
- Poulios I., Makri D., Prohaska X., Photocatalytic Treatment of Olive Milling Waste Water: Oxidation of Photocatechuic Acid, *Glob. Nest Int. J.*, 1, (1999), 55–62.
- Prabha I., Lathasree S., Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide-titania composites: Nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 26, (2014), 603–613.
- Prasad T., Sudhakar P., Sreenivasulu Y., Latha P., Munaswamy V., Reddy K.R., Sreeprasad T.S., Sajanlal P.R., Pradeep T., Effect of Nanoscale Zinc Oxide Particles on the Germination, Growth and Yield of Peanut, *J. Plant Nutr.*, 35, (2012), 905–927.
- Preston A.R.H., Ruck B.J., Piper L.F.J., Demasi A., Smith K.E., Schleife A., Fuchs F., Bechstedt F., Chai J., Durbin S.M., Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 78, (2008), 3–6.
- Puzenat E., Pichat P., Studying TiO₂ coatings on silica-covered glass by O₂ photosorption measurements and FTIR-ATR spectrometry: Correlation with the self-cleaning efficacy, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 160, (2003), 127–133.

R

- Rabenau A., The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 24, (1985), 1026–1040.
- Ralph W., G W., The structure of crystals, *J. Struct. Chem.*, 1, (1963), 111.
- Ramachandran S., Narayan J., Prater J.T., Effect of oxygen annealing on Mn doped ZnO diluted magnetic semiconductors, *Appl. Phys. Lett.*, 88, (2006), 1–4.
- Rani S., Suri P., Shishodia P.K., Mehra R.M., Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92, (2008), 1639–1645.
- Raza W., Haque M.M., Muneer M., Synthesis of visible light driven ZnO: Characterization and photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.*, 322, (2014), 215–224.

- Rebib F., Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive, *Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal*, (2006).
- Reeber R.R., Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296°K, *J. Appl. Phys.*, *41*, (1970), 5063.
- Rehman S., Ullah R., Butt A.M., Gohar N.D., Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active, *J. Hazard. Mater.*, *170*, (2009), 560–569.
- Rezapour M., Talebian N., Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media, *Mater. Chem. Phys.*, *129*, (2011), 249–255.
- Robert D., Malato S., Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification, *Sci. Total Environ.*, *291*, (2002), 85–97.
- Robert D., Piscopo A., Weber J.V., First approach of the selective treatment of water by heterogeneous photocatalysis, *Environ. Chem. Lett.*, *2*, (2004), 5–8.
- Rocha L.S.R., Foschini C.R., Silva C.C., Longo E., Simões A.Z., Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route, *Ceram. Int.*, *42*, (2016), 4539–4545.
- Romero M., Blanco J., Sánchez B., Vidal A., Cardona A.I., Garcia E., Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives, *Sol. Energy*, *66*, (1999), 169–182.
- Ronkart S.N., Paquot M., Fougny C., Deroanne C., Blecker C.S., Effect of water uptake on amorphous inulin properties, *Food Hydrocoll.*, *23*, (2009), 922–927.
- Rosenberg I., Brock J., Heller A., Collection Optics of TiO₂, Photocatalyst on Hollow Glass Microbeads Floating on Oil Slicks, *J. Phys. Chem.*, *96*, (1992), 2–6.
- Rothenberger G., Moser J., Graetzel M., Serpone N., Sharma D., Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *J. Am. Chem. Soc.*, *107*, (1985), 8054–8059.
- Ruska E., The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy (Nobel Lecture), *Angew. Chemie Int. Ed. English*, *26*, (1987), 595–706.

S

- Saeki H., Tabata H., Kawai T., Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films, *Solid State Commun.*, *120*, (2001), 439–443.

- Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 77, (2003), 65–82.
- Saleh R., Djaja N.F., Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 130, (2014), 581–590.
- Samadi M., Zirak M., Naseri A., Khorashadizade E., Moshfegh A.Z., Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films*, 605, (2015), 2–19.
- Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F., Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non. Cryst. Solids*, 100, (1988), 65–76.
- Sanchez C., Ribot F., Lebeau B., Molecular design of hybrid organic–inorganic nanocomposites synthesized, (1999), 35–44.
- Saqib M., Muneer M., TiO₂/mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dye. Pigment.*, 56, (2003), 37–49.
- Saranya M., Santhosh C., Ramachandran R., Nirmala Grace A., Growth of CuS nanostructures by hydrothermal route and its optical properties, *J. Nanotechnol.*, 2014, (2014), 8.
- Saravanan R., Gupta V.K., Narayanan V., Stephen A., Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods, *J. Mol. Liq.*, 181, (2013), 133–141.
- Savale P.A., Physical Vapor Deposition (PVD) Methods for Synthesis of Thin Films: A Comparative Study, *J. Arch. Appl. Sci. Res.*, 8, (2016), 1–8.
- Scacchi G., Michel B., Jean-François F., Orfan Z., René F., Cinétique et catalyse, (1996).
- Scherer G.W., Correction of “drying gels: I. General theory,” *J. Non. Cryst. Solids*, 92, (1986), 375–382.
- Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M., N₂ photoreduction and phenol and nitrophenol isomers photooxidation as examples of heterogeneous photocatalytic reactions, *Res. Chem. Intermed.*, 18, (1992), 211–226.
- Seery M.K., George R., Floris P., Pillai S.C., Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 189, (2007), 258–263.
- Selvam N.C.S., Narayanan S., Kennedy L.J., Vijaya J.J., Pure and Mg-doped self-assembled ZnO nano-particles for the enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *J. Environ. Sci.*, 25, (2013), 2157–2167.

- Serpone N., Salinaro A., Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: suggested protocol, *Pure Appl. Chem.*, *71*, (1999), 303–320.
- Serpone N., Sauvé G., Koch R., Tahiri H., Pichat P., Piccinini P., Pelizzetti E., Hidaka H., Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζ_r , *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, *94*, (1996), 191–203.
- Serpone N., Terzian R., Lawless D., Kennepohl P., Sauvé G., On the usage of turnover numbers and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, *73*, (1993), 11–16.
- Serpone N., Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, *104*, (1997), 1–12.
- Sharma M., Jain T., Singh S., Pandey O.P., Photocatalytic degradation of organic dyes under UV–Visible light using capped ZnS nanoparticles, *Sol. Energy*, *86*, (2012), 626–633.
- Shchukin D., Poznyak S., Kulak A., Pichat P., TiO₂-In₂O₃ photocatalysts: Preparation, characterisations and activity for 2-chlorophenol degradation in water, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, *162*, (2004), 423–430.
- Shen H., Cheng B., Lu G., Ning T., Guan D., Zhou Y., Chen Z., Enhancement of optical nonlinearity in periodic gold nanoparticle arrays, *Nanotechnology*, *17*, (2006), 4274–4277.
- Shi Q., Zhang J., Zhang D., Wang C., Yang B., Zhang B., Wang W., Red luminescent and structural properties of Mg-doped ZnO phosphors prepared by sol-gel method, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, *177*, (2012), 689–693.
- Shockley W., Read W.T., Statistics of the Recombination of Holes and Electrons, *Phys. Rev.*, *87*, (1952), 835–842.
- Shoup R.D., Colloid and Interface Science, *Acad. Press. New York*, *3*, (1976), 63.
- Siebert S., Burke J., Faures J.M., Frenken K., Hoogeveen J., Döll P., Portmann F.T., Groundwater use for irrigation - A global inventory, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, *14*, (2010), 1863–1880.
- Sin J.C., Lam S.M., Lee K.T., Mohamed A.R., Preparation and photocatalytic properties of visible light-driven samarium-doped ZnO nanorods, *Ceram. Int.*, *39*, (2013), 5833–5843.
- Sin J.C., Lam S.M., Lee K.T., Mohamed A.R., Preparation of rare earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Ceram. Int.*, *40*, (2014), 5431–5440.

- Singh S., Rao M.S.R., Optical and electrical resistivity studies of isovalent and aliovalent 3d transition metal ion doped ZnO, *Phys. Rev. B*, 80, (2009), 045210.
- Slama R., Ghribi F., Houas A., Barthou C., El Mir L., Visible photocatalytic properties of vanadium doped zinc oxide aerogel nanopowder, *Thin Solid Films*, 519, (2011), 5792–5795.
- Soltani N., Saion E., Mahmood Mat Yunus W., Navasery M., Bahmanrokh G., Erfani M., Zare M.R., Gharibshahi E., Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light using PVP-capped ZnS and CdS nanoparticles, *Sol. Energy*, 97, (2013), 147–154.
- Sun J.H., Dong S.Y., Feng J.L., Yin X.J., Zhao X.C., Enhanced sunlight photocatalytic performance of Sn-doped ZnO for Methylene Blue degradation, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 335, (2011), 145–150.
- Sun L., Bolton J.R., Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO₂ Suspensions, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 4127–4134.
- Sun Y., George Ndifor-Angwafor N., Jason Riley D., Ashfold M.N.R., Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth, *Chem. Phys. Lett.*, 431, (2006), 352–357.
- Suryanarayana D., Sobhanadri J., ESR Studies of Defect Centers Trapped in Irradiated Calcium Chlorate Single Crystals, *J. Magn. Reson.*, 16, (1974), 274–282.
- Swanson H.E., States. U., Standard x-ray diffraction powder patterns, (1953). Washington, DC: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards : For sale by the Supt. of Docs., U.S. G.P.O.

T

- Tang P., Chen H., Cao F., Pan G., Wang K., Xu M., Tong Y., Nanoparticulate SnS as an efficient photocatalyst under visible-light irradiation, *Mater. Lett.*, 65, (2011), 450–452.
- Tang Z.K., Wong G.K.L., Yu P., Kawasaki M., Ohtomo A., Koinuma H., Segawa Y., Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 72, (1998), 3270.
- Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *J. Phys. Status Solidi*, 15, (1966), 627.
- Tawara T., Suemune I., Kumano H., Strong coupling of CdS quantum dots to confined photonic modes in ZnSe-based microcavities, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, 13, (2002), 403–407.

Teh C.M., Mohamed A.R., Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. Alloys Compd.*, 509, (2011), 1648–1660.

Thurston T.R., Wilcoxon J.P., Photooxidation of organic chemicals catalyzed by nanoscale MoS₂, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1998), 11–17.

Topkaya E., Konyar M., Yatmaz H.C., Öztürk K., Pure ZnO and composite ZnO/TiO₂ catalyst plates: A comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 430, (2014), 6–11.

Travnikov V.V., Freiberg A., Savikhin S.F., Surface excitons in ZnO crystals, *J. Lumin.*, 47, (1990), 107–112.

Twej W.A.A., Temperature Influence on the Gelation Process of Tetraethylorthosilicate Using Sol-Gel Technique, *Iraqi J. Sci.*, 50, (2009), 43–49.

U

Ullah R., Dutta J., Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, 156, (2008), 194–200.

Umar A., Kim S.H., Lee Y.S., Nahm K.S., Hahn Y.B., Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor-solid growth mechanism: Structural and optical properties, *J. Cryst. Growth*, 282, (2005), 131–136.

Umar K., Aris A., Parveen T., Jaafar J., Abdul Majid Z., Vijaya Bhaskar Reddy A., Talib J., Synthesis, characterization of Mo and Mn doped ZnO and their photocatalytic activity for the decolorization of two different chromophoric dyes, *Appl. Catal. A Gen.*, 505, (2015), 507–514.

Umar K., Haque M.M., Muneer M., Harada T., Matsumura M., Mo, Mn and la doped TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic activity for the decolourization of three different chromophoric dyes, *J. Alloys Compd.*, 578, (2013), 431–438.

V

Vaishnav D.D., Korthals E.T., Comparison of chemical biodegradation rates in BOD dilution and natural waters, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 41, (1988), 291–298.

Valeur B., La chimie crée sa couleur...sur la palette du peintre, *La Chim. L'art*, (2010), 129–168.

Vandenabeele P., Edwards H.G.M., Moens L., A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, *Chem. Rev.*, 107, (2006), 675–686.

- Vandenabeele P., Ortega-Avilès M., Castelleros D.T., Moens L., Raman spectroscopic analysis of Mexican natural artists' materials, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, *68*, (2007), 1085–1088.
- Vauriot L., Synthèse microfluide de nanomatériaux multifonctionnels par laser, *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I*, (2012).
- Védrine J.C., Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs - Boris Imelik, Jacques C, (1988).
- Vione D., Minero C., Maurino V., Carlotti M.E., Picatonotto T., Pelizzetti E., Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO₂-based heterogeneous photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.*, *58*, (2005), 79–88.
- Vlasenko L.S., Watkins G.D., Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO, *Phys. Rev. B*, *71*, (2005), 125210.
- W**
- Waldner G., Pourmodjib M., Bauer R., Neumann-Spallart M., Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes, *Chemosphere*, *50*, (2003), 989–998.
- Wang J., Yang J., Li X., Feng B., Wei B., Wang D., Zhai H., Song H., Effect of surfactant on the morphology of ZnO nanopowders and their application for photodegradation of rhodamine B, *Powder Technol.*, *286*, (2015), 269–275.
- Wang S., Wang P., Xiao C., Li Z., Xiao B., Zhao R., Yang T., Zhang M., Facile fabrication and enhanced gas sensing properties of the ultrathin ZnO nanoplates, *Mater. Lett.*, *131*, (2014), 358–360.
- WHO, Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater, *Wastewater Use Agric. FAO-UNEP, II*, (2006), 204.
- Wilke K., Breuer H.D., The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, *121*, (1999), 49–53.
- Wu C., Shen L., Zhang Y.C., Huang Q., Solvothermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity, *Mater. Lett.*, *65*, (2011), 1794–1796.
- Wu J., Lan C., Chan G.Y.S., Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates, *Chemosphere*, *76*, (2009), 1308–1314.

X

Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Tan X., Photocatalytic decolorization of methylene blue over $Zn_{1-x}Co_xO$ under visible light irradiation, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 142, (2007), 121–125.

Xing Y.J., Xi Z.H., Xue Z.Q., Zhang X.D., Song J.H., Wang R.M., Xu J., Song Y., Zhang S.L., Yu D.P., Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth, *Appl. Phys. Lett.*, 83, (2003), 1689–1691.

Xu A.W., Gao Y., Liu H.Q., The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO_2 Nanoparticles, *J. Catal.*, 207, (2002), 151–157.

Xu L., Hu Y.L., Pelligra C., Chen C.H., Jin L., Huang H., Sithambaram S., Aindow M., Joesten R., Suib S.L., ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity, *Chem. Mater.*, 21, (2009), 2875–2885.

Y

Yan J., Jianping W., Jing B., Daoquan W., Zongding H., Phenol biodegradation by the yeast *Candida tropicalis* in the presence of m-cresol, *Biochem. Eng. J.*, 29, (2006), 227–234.

Yao N., Determination of the Crystallinity in Different Type Poly (Oxyethylene - Styrene) Block Copolymers by X-Ray Diffraction Method, *Chinese J. Polym. Sci.*, 7, (1989), 315–321.

Yoldas B.E., Zirconium oxides formed by hydrolytic condensation of alkoxides and parameters that affect their morphology, *J. Mater. Sci.*, 21, (1986), 1080–1086.

Yu B., Zhu C., Gan F., Huang Y., Electron spin resonance properties of ZnO microcrystallites, *Mater. Lett.*, 33, (1998), 247–250.

Yu J., Xiang Q., Zhou M., Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures, *Appl. Catal. B Environ.*, 90, (2009), 595–602.

Z

Zarzycki J., Prassas M., Phalippou J., Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels, *J. Mater. Sci.*, 17, (1982), 3371–3379.

Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.-F., Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Rev. Des Sci. L'eau*, 22, (2009), 535.

Zavoisky E., *J. Phys. Acad. Sci.*, 9, (1945), 211, 245.

- Zeng H., Cai W., Li Y., Hu J., Liu P., Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media, *Society*, (2005), 18260–18266.
- Zhang J., Sun L., Yin J., Su H., Liao C., Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route, *Jounal Chem. Mater.*, *14*, (2002), 4172–4177.
- Zhang K., Xu W., Li X., Zheng S., Xu G., Effect of dopant concentration on photocatalytic activity of TiO₂ film doped by Mn non-uniformly, *Cent. Eur. J. Chem.*, *4*, (2006), 234–245.
- Zhang T., Oyama T., Aoshima A., Hidaka H., Zhao J., Serpone N., Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, *140*, (2001), 163–172.
- Zollinger H., Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, (1991) (2nd revise).
- Zouaghi R., Zertal A., David B., Guittonneau S., Photocatalytic Degradation of Monolinuron and Linuron in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide Under Simulated Solar Irradiation, *Rev. Des Sci. L'eau*, *20*, (2007), 163.

Publications & Communications

Publications

A. Rosset, G. Plantard, K. Djessas, V. Goetz, Correlation between gap energy and photocatalytic efficiencies of nanocatalyst under solar irradiation conditions, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 1-10.

A. Rosset, G. Plantard, K. Djessas, V. Goetz, Photocatalytic efficiencies of $Zn_{1-x}M_xO$ compounds synthesized with a broad panel of M elements: responses in the UV, visible and solar range. (Soumise à *Applied catalysis A: General*, juillet 2017).

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, V. Goetz, S. Grillo, Sol-gel synthesis of nanoparticles Ca-alloyed ZnO elaborated with different precursors and their solar photocatalytic activity. (En cours de soumission).

Communication invitée

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, J.L. Gauffier, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, *Matériaux 2014*, 24-28 Novembre 2014, Montpellier-France (**Keynote**).

Communications internationales

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, V. Goetz, Synthesis and characterization of catalytic nanoparticles for solar photocatalysis applications, 11th SFERA SOLLAB Doctoral Colloquium, 2015 March 2-5, Melchsee-Frutt-Switzerland (Orale).

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, V. Goetz, Photocatalytic efficiencies of nanocatalyst ZnO alloyed calcium elaborated with different precursors, 9A trobada de Joves Investigadors dels Països Catalans, Societat Catalana de Química, 2016 February 3-5, Perpignan-France (Orale).

Communications nationales

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, V. Goetz, Élaboration et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, Congrès pluridisciplinaire des doctorants de l'UPVD, 15-16 Mai 2014, Perpignan-France (Poster).

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, Doctoriales Solstice, 27 Mars 2014, Perpignan-France (Orale)

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, 15^{ème} Journée des Doctorants, 31 Mars-1 Avril 2014, Odeillo-France (Orale)

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, 16^{ème} Journée des Doctorants, 24-25 Mars 2015, Odeillo-France (Orale)

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, Doctoriales Solstice, 13 Mai 2015, Perpignan-France (Orale)

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, 17^{ème} Journée des Doctorants, 6-7 Avril 2016, Odeillo-France (Orale)

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, Doctoriales Solstice, 3 Juin 2016, Perpignan-France (Orale)

Résumé

Titre : Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire

Cette thèse s'inscrit dans le développement et l'optimisation d'un panel de catalyseurs dopés ou non dopés pour le traitement des eaux usées par un Procédé d'Oxydation Avancée (POA), la photocatalyse hétérogène solaire. Ce procédé de traitement tertiaire pour la dépollution de molécules organiques biorécalcitrantes est limité par l'absorption des catalyseurs dans le domaine de l'UV ne représentant que 5 % du spectre solaire reçu à la surface de la Terre. L'objectif de ce travail est de comparer les efficacités photocatalytiques sous rayonnement UV, visible et solaire dans le but d'améliorer les efficacités dans le domaine de l'UV, de développer un catalyseur exploitant efficacement le rayonnement visible et de définir les paramètres clés régissant les réponses photocatalytiques.

Dans cette optique, une étude a été menée sur les catalyseurs de ZnO dopés ou non dopés. L'ensemble des catalyseurs à base de ZnO ont été synthétisés par un seul et même procédé, le sol-gel couplé à un séchage en conditions supercritiques. Les caractérisations structurales, morphologiques, chimiques, optiques et optoélectroniques ont été réalisées en vue de définir leurs paramètres physico-chimiques pour maîtriser les conditions de synthèses des catalyseurs. Elles ont également montré que le ZnO dopé décale sa bande d'absorption vers le domaine du visible.

Les expérimentations photocatalytiques ont été conduites à l'aide d'un banc de mesure photocatalytique dans le domaine de l'UV, du visible et du solaire. Une attention particulière est portée sur un polluant modèle, le pyriméthanol. En parallèle, ces expérimentations ont été couplées à un modèle cinétique. Les nanoparticules de $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Ca, Al, Li, V, In, Co, P...) présentent des réponses photocatalytiques prometteuses dans le domaine du visible. Une corrélation a également été mise en évidence entre les propriétés physico-chimiques des catalyseurs et l'efficacité à produire des radicaux. Par ailleurs, une étude plus approfondie a été menée sur le $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$. Cette étude révèle la présence de défauts structuraux jouant un rôle essentiel sur les réponses photocatalytiques.

Mots clés : Photocatalyse hétérogène solaire, $Zn_{1-x}M_xO$, Nanoparticules, Sol-gel, modèle cinétique, Efficacité photocatalytique

Abstract

Title: Synthesis and characterization of catalytic nanoparticles for solar photocatalysis applications

This thesis is part of the development and optimization of a doped and undoped panel of catalysts for the treatment of waste water based on an Advanced Oxidation Process (AOP), solar heterogeneous photocatalysis. This tertiary process for bio-recalcitrant organic molecules clean up is limited by the catalysts absorption in the UV range which represent only 5 % of the solar spectrum received on the earth surface. The aim is to compare photocatalytic efficiency under UV, visible and solar irradiation in order to improve efficiency in the UV range, to develop a catalyst which operates effectively under visible irradiation and to define key parameters governing the photocatalytic activities.

In this context, a study is performed on doped or undoped ZnO based catalysts. All of ZnO based catalysts are synthesized by the same process, the sol-gel process under supercritical drying conditions. Structural, morphological, chemical, optical and optoelectronic characterizations are carried out to define their physico-chemical parameters in order to control the synthesis conditions of these catalysts. Doped ZnO also showed an absorption edge shift toward the visible range.

Photocatalytic experiments are carried out with a photocatalysis optical bench in the UV, visible and solar range. Particular attention is paid on a model pollutant, pyrimethanol. In parallel, these experiments are coupled to a kinetic model. Nanoparticles of $Zn_{1-x}M_xO$ (M : Ca, Al, Li, V, In, Co, P...) showed encouraging photocatalytic activities in the visible range. A correlation is shown between the physico-chemical properties of the catalysts and the radicals production efficiency. Furthermore, an extensive study is done on $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$. This study reveals the presence of structural defects playing a main role on the photocatalytic activities.

Keywords: Solar heterogeneous photocatalysis, $Zn_{1-x}M_xO$, Nanoparticles, Sol-gel, Kinetic model, Photocatalytic efficiency